

북극 천부해저퇴적층 내 유체의 무기지화학적
특성 연구: 기원, 속성 작용 및 거동

Inorganic pore fluid chemistry in the shallow arctic
ocean sediment; source, diagenesis, and behavior



한국지질자원연구원



제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “북극해 해저자원환경 탐사 및 해저메탄방출현상 연구” 과제의 위탁연구 “북극 천부해저퇴적층 내 유체의 무기지화학적 특성 연구: 기원, 속성 작용 및 거동” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 진 영 근

위탁연구기관명 : 한국지질자원연구원

위탁연구책임자 : 김 지 훈

위탁참여연구원 : 최 지 영



보고서 초록

위탁연구과제명	북극 천부해저퇴적층 내 유체의 무기지화학적 특성 연구: 기원, 속성 작용 및 거동				
위탁연구책임자	김지훈	해당단계 참여연구원 수	2	해당단계 연구비	150,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한국지질자원연구원 석유해저연구본부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약				보고 서면 수	139
<ul style="list-style-type: none"> - 척치해 아라온 마운드에서 채취한 공극수내 SO₄²⁻와 alkalinity의 심도별 변화 양상은 공극수가 non-steady state임을 지시하고, SMTZ가 3.5 mbsf보다 낮은 천부에 위치. - 척치해 아라온 마운드의 공극수 지화학은 가스 하이드레이트 부존 여부 및 상부 가스 이동량에 의해 영향을 받음. - 또한 척치해 아라온 마운드의 SMTZ 부근에서 탄소 순환도 가스 하이드레이트 부존 여부 및 상부 가스 유동량에 의해 매우 다른 양상을 보임. - 척치해 폭 마크 구조와 비 폭 마크 구조 지역에서 채취한 공극수와 가스의 지화학 특성은 명확한 차이가 관찰되지 않음. - 척치해 아라온 마운드에서 채취한 가스는 심부 1 km 부근에서 형성된 열 기원 가스로 상부로 이동하면서 생성후 작용을 받아 성분 및 동위원소가 심하게 변질되었음. - 동시베리아해 해수 및 공극수는 해빙 및 육성에서 유입하는 담수에 의한 영향을 받아서 공간적/수직적 변화가 관찰. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	척치해, 동시베리아해, 공극수, SMTZ, 탄소 순환, 열 기원 가스, 담수화, 가스 하이드레이트			
	영 어	Chukchi Sea, East Siberia Sea, pore fluid, SMTZ, carbon cycle, thermogenic gas, freshening, gas hydrate			

요 약 문

I. 제 목

북극 천부해저퇴적층 내 유체의 무기지화학적 특성 연구: 기원, 속성 작용 및 거동

II. 연구개발의 목적 및 필요성

북극해에서는 약 1,100 ~ 1,500 PgC의 탄소 (carbon)가 퇴적물 내에 축적되어 있고 100 ~ 500 Gton의 가스 하이드레이트 (gas hydrate)가 영구 동토층 (permafrost)을 포함한 북극해 지역에 존재하고 있다. 최근 수십 년 동안 빠르게 일어나고 있는 지구 온난화 (global warming)의 영향으로 북극해 해지면 하 영구 동토층 및 퇴적층에 고체 상태로 축적되어있는 가스 하이드레이트가 해리되면서 많은 양의 메탄이 수층 및 대기로 빠르게 방출하여 해양 환경 변화 및 전 지구 규모 탄소 순환과 기후 변화에 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 두껍게 해빙이 존재하는 북극해에서는 해양 퇴적물내 메탄 방출을 직접적으로 인지할 수 있는 공극수 및 가스 특성 연구 결과가 매우 드물다. 이번 연구에서는 해빙이 두껍게 덮혀져 있는 척치해 (Chukchi Sea) 및 동시베리아해 (East Siberia Sea)에서 시추한 퇴적물 코어의 공극수 및 가스 시료들을 채취 및 분석하여 북극 천부해저퇴적층 내 유체 (공극수) 및 가스의 지화학적 특성을 규명하는 것이 최종 연구 목표이다. 세부 연구 목표로는 척치해 및 동시베리아해 공극수 및 가스 특성, 공극수 및 가스 기원 및 속성 작용, 메탄 유동량에 따른 공극수 특성, SMTZ 부근 탄소 순환과 발견한 가스 하이드레이트 특성을 규명하는 것을 설정하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

최종 연구 목표 및 세부 연구 목표를 달성하기 위해 척치해와 동시베리아해에서 시추한 퇴적물 코어의 공극수 및 가스 시료들을 채취하여 다양한 지화학 분석을 승선 및 승선 후 연구로 실시하였고 분석 결과를 해석하였다. 첫 번째 세부 연구 목표인 “척치해 및 동시베리아해 공극수 및 가스 특성 제시”를 달성하기 위해 탐사기간 동안 추출한 공극수를 이용하여 쇄빙선 아라온 (IBRV ARAON)에서 salinity, Cl^- ,

alkalinity의 선상분석을 실시하였고, 승선 후 연구로 주요 양이온, 주요 음이온, 영양염 (NH_4^+ , PO_4^{3-}), 산소, 수소 및 용존 무기 탄소내 탄소 동위원소 비 ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 분석을 실시하였다. 그리고 일부 정점에서 채취한 해수와 가스 하이드레이트를 해리시킨 유체 역시 공극수와 동일한 분석을 실시하였다. 탐사기간 동안 채취한 공기층 (HS), 공극 (VG), 가스 하이드레이트 해리 가스 (BG) 시료에 대한 가스 성분 및 농도 (탄화수소, 이산화탄소)와 동위원소 분석 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)을 승선 후 연구로 실시하였다.

두 번째 세부 연구 목표인 “공극수 및 가스 기원 및 속성 작용 규명”을 위해 분석한 공극수, 해수, 가스 분석 결과를 종합적으로 해석하여 척치해 및 동시베리아해의 공극수 기원, 표층 해빙 용융수 영향, SMTZ 심도 결정과 퇴적물 내에서 일어나는 속성 작용 및 생지화학 반응에 대한 규명을 실시하였고, 가스 성분 및 동위원소 분석 결과를 이용하여 척치해 및 동시베리아해의 가스 기원 및 가스 생성후 일어난 다양한 속성 작용에 대한 규명을 실시하였다.

세 번째 세부 연구 목표인 “메탄 유동량에 따른 공극수 특성 규명”을 위해 척치해 아라온 마운드 구조 내에서 퇴적층 심부에서 해저면 상부로 이동하는 CH_4 유동량이 높아 해저면 표층에서 가스 하이드레이트를 생성한 정점들과 상대적으로 상부 가스 유동량이 낮아 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 아라온 마운드 정점들에서 채취한 공극수 및 가스 특성 비교 연구를 실시하였다. 또한 상부로 유동하는 가스량이 많은 척치해 폭 마크 구조와 상부 가스 유동량이 적은 비 폭 마크 구조에서 채취한 공극수 및 가스 특성 비교 연구도 실시하였다.

네 번째 세부 연구 목표인 “SMTZ 부근 탄소 순환 규명”은 척치해 아라온 마운드 정점을 대상으로 실시하였다. 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 공극수와 가스 지화학 특성 분석 결과를 이용하여 가스 하이드레이트 존재 유무에 따른 SMTZ 부근에서 일어나는 탄소 순환 규명 연구를 실시하였다.

다섯 번째 세부 연구 목표인 “발견한 가스 하이드레이트 특성 규명”을 위해 척치해 아라온 마운드에서 채취한 가스 하이드레이트 시료를 녹인 유체와 해리시킨 가스 하이드레이트 가스 시료에 대한 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 실시하였다. 분석한 지화학 결과를 이용하여 가스 하이드레이트 유체 특성과 가스 하이드레이트내 가스의 특성 및 기원과 구조 해석 연구를 실시하였다.

IV. 연구개발결과

척치해와 동시베리아해에서 채취한 표층 해수는 해빙이 용융하면서 생성한 담수 유체의 희석 작용을 심하게 받아 깊은 심도에 채취한 해수보다 낮은 salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , 주요 양이온, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 보여준다. 특히 이러한 현상들은 동시베리아해에서 해수를 채취한 정점의 수심이 낮고 육지에 가까운 정점들에서 더 뚜렷하게 관찰된다. 따라서 동시베리아해에서 채취한 표층 해수는 해빙이 용융한 담수 유체뿐만 아니라 육상과 가까워지면서 동시베리아해로 유입하는 하천에 의해 운반되는 육성 담수의 영향을 동시에 받았을 것으로 사료된다.

척치해 아라운 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08에서는 공극수내 Mn과 Fe 농도가 다른 아라운 마운드 정점들의 공극수들보다 매우 높고 SMTZ에 도달하지 못하였다. 따라서 정점 ARA09C-St 08에서는 채취한 퇴적물 심도 내에서 POCSR과 Mn/Fe 환원 작용이 중첩되어 일어난다. 반면에 아라운 마운드 정점들은 모두 SMTZ에 도달하였다. 아라운 마운드에서 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 정점들에서 SMTZ 심도는 1.1 mbsf에서 3.4 mbsf이고, 가스 하이드레이트를 발견한 정점들은 공극수가 해수 및 가스 하이드레이트 해리에 의해 오염되어 분석한 공극수의 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 정확한 SMTZ 심도를 추정할 수 없다. 그러나 가스 하이드레이트를 발견한 정점들의 HS 가스의 CH_4 농도와 가스 하이드레이트 부존 구간을 고려하였을 때, SMTZ는 0.5 mbsf보다 천부에 위치한다.

척치해 아라운 마운드의 공극수내 SO_4^{2-} 와 alkalinity 농도는 퇴적층 심부에서 상부로 이동하는 가스 유동량에 의해 SO_4^{2-} 와 alkalinity 농도가 수직적으로 변화는 non-steady state임을 지시한다. 가스 하이드레이트가 존재하는 정점들의 공극수는 가스 하이드레이트가 존재하지 않는 다른 정점들의 공극수에 비해 매우 낮은 salinity, Cl^- 와 주요 양이온 농도를 갖는 것으로 관찰되었다. 이러한 가스 하이드레이트가 존재하는 아라운 마운드 정점들의 공극수 지화학 특성들은 가스 하이드레이트가 해리되어 공극수에 영향을 줄 때 관찰되는 전형적인 특징이다. 따라서 아라운 마운드에서는 상부로 이동하는 가스 유동량과 천부에 가스 하이드레이트의 부존 여부에 따라 공극수와 가스 지화학 특성들이 매우 다르고, SMTZ 주변에서 서로 다른 탄소 순환이 일어난다.

척치해 아라운 마운드 정점들에서 공극수내 Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 의 농도가 채취 심도가 증가할수록 감소하는 경향은 이 원소들이 탄산염 침전 반응에 의해 소모되었

음을 지시한다. 또한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 와 $1/\text{Sr}^{2+}$ 의 상관관계 역시 채취한 퇴적물 심도 내에서 공극수가 탄산염 침전 반응에 의해 영향을 받고 있음을 지시한다. 아라온 마운드 정점들에서는 분석한 공극수들은 전반적으로 높은 B과 H_4SiO_4 농도를 갖지만, 현재 까지 정확한 원인 기작을 규명하지 못하였다.

척치해 아라온 마운드에서 채취한 HS, VG, BG의 탄화수소 가스는 대부분 CH_4 로 구성되었고 C_2+ 이상 가스가 소량으로 존재하기 때문에, 가스 성분에 의한 탄화수소 가스 기원은 생물 기원을 지시한다. 그러나 VG 및 BG의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비 분석 결과는 CH_4 와 C_2H_6 이 모두 열 기원 가스임을 지시하고 HS 가스의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비 분석 결과도 C_2H_6 이 열 기원 가스임을 지시한다. 아라온 마운드에서 채취한 HS 가스내 CH_4 기원은 VG와 BG와는 다르게 HS를 채취한 정점 및 심도에 따라 크게 생물 기원, 생물 기원과 열 기원의 혼합 기원과 열 기원을 갖는다. 이러한 원인으로 는 아라온 마운드의 열 기원 CH_4 가 심부 1 km 이상에서 생성된 후 상부로 이동하면서 받은 생분해 작용과 같은 생성후 작용에 의해 가스 성분 및 동위원소 비가 심하게 변화하였기 때문이다. 아라온 마운드에서 분석한 BG 성분을 이용하여 가스 하이드레이트 구조를 추정하면 S_I 구조가 우세하고 미량으로 S_{II} 가 존재한다.

척치해 폭 마크 구조와 비 폭 마크 지역의 공극수 지화학 특성은 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았고 모두 SMTZ에 도달하지 못하였다. SMTZ에 도달하지 못하였기 때문에 분석한 HS 가스내 CH_4 농도는 10 ppm vol.보다 낮고 공극수내 Mn과 Fe 농도는 높다. 폭 마크 구조와 비 폭 마크 지역에서 공극수 및 가스 지화학 특성이 비슷한 원인은 아직까지 규명하지 못하였다.

동시베리아해에서 채취하여 분석한 모든 공극수 시료들의 SO_4^{2-} 농도는 0 mM에 도달하지 못하였기 때문에 모든 정점들이 SMTZ에 도달하지 못하였다. 따라서 모든 HS 가스내 CH_4 농도는 10 ppm vol.보다 낮고, 채취한 코어 퇴적물 심도 내에서는 POCSR과 Mn/Fe 환원 작용이 중첩되어 유기물을 분해는 작용이 일어나 공극수 내 Mn과 Fe 농도는 매우 높다.

동시베리아해 채취하여 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 공극수 기원이 주로 공극수를 채취한 정점 상부 해수임을 지시한다. 그러나 동시베리아해 해수는 공간적으로 육성 담수 및 해빙 용융에 의해 서로 다른 지역적인 영향을 받고 있기 때문에 동시베리아해 해수의 주요 양이온, 음이온, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비 특성은 해수 채취 정점에 따라 다르다. 이러한 해수의 지화학 특성을 동시베리아해 공극수는 직접적

으로 영향을 받았다.

동시베리아해 다른 정점들에 비해, 정점 ARA09C-St 25에서는 심도에 따라 CI , $\delta^{18}O$ 와 δD 가 감소하고 서로 강한 상관관계를 갖는다. 이러한 관찰한 결과들은 이 정점에서 공극수 담수화가 일어나고 있음을 지시한다. 그러나 현재까지 정확한 공극수 담수화 기작을 규명하지 못하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

연구를 통해 도출한 연구개발결과들은 기초과학적인 결과이기 때문에 상업화하기에는 매우 어렵다. 그러나 연구개발결과들은 향후 북극 및 남극을 포함하는 극한지 해양 퇴적물내 공극수 및 가스 지화학 특성 연구에 대한 중요한 기초 자료로 활용이 가능하다. 또한 지구 온난화에 기인한 해저면 영구 동토 해빙과 탄소 순환을 포함한 해저면 해양 환경 연구, 극한지 미생물 및 생지화학 연구에도 기초 자료로도 활용이 가능하고, 향후 지구 온난화에 의해 발생한 미래 기후 변화에 따른 해저면 해양환경 변화 예측과 영구 동토 해빙에 따른 해안 지역 및 해저면 환경 변화와 관련된 자연 재해 예측 연구에도 중요한 기초 자료로 활용 가능하다.

극지연구소

S U M M A R Y

I. Title

Inorganic pore fluid chemistry in the shallow Arctic Ocean sediment; source, diagenesis, and behavior

II. Purpose and Necessity of R&D

In the Arctic Ocean, about 1,100 to 1,500 Pg carbon is accumulated in sediments, and 100 to 500 Gton of gas hydrate is also in sediments, including permafrost. Because of the rapid global warming in recent decades, gas hydrate in the submarine permafrost and sediment column of the Arctic Ocean as solid phase is thawing, thus a large amount of methane remarkably releases into the water column and atmosphere. It plays an critical role in the marine environment change as well as in the global carbon cycle and the global climate change. However, there are few studies for the pore fluid and gas chemistry in the Arctic Ocean having thick sea ice, which can directly recognize methane emission in marine sediments. In this study, we have collected and analyzed pore fluid and gas samples from sediment cores in the Chukchi Sea and East Siberia Sea with thick sea ice. The final goal of this study is to delineate the geochemical properties of pore fluid and gas in the shallow sediments from these two areas. We also set up five detailed research goals for this study; 1) investigating the characteristics of pore fluid and gas in the Chukchi Sea and East Siberian Sea, 2) identifying the origin and properties of pore fluid and gas, 3) investigating the pore fluid characteristics with the methane flux, 4) identifying the carbon cycle around the SMTZ, and 5) characterization of the discovered gas hydrates.

III. Contents and Extent of R&D

In order to achieve the final goal and five detailed research goals, pore fluid and gas samples from the sediments in the Chukchi Sea and the East Siberian Sea were collected and carried out shipboard and postcruise analyses of various geochemical properties. The analysis results of pore fluid and gas have been also interpreted. To perform the first detailed research goal, “Investigating the characteristics of pore fluid and gas in the Chukchi Sea and East Siberian Sea”, the shipboard analysis of salinity, Cl^- , and alkalinity was conducted in *IBRV ARAON* using the extracted pore fluid during the Expedition and major cations, major anions, nutrients (NH_4^+ , PO_4^{3-}), stable isotopes of oxygen, hydrogen, and carbon in dissolved inorganic carbon ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio were analyzed during the postcruise. In addition, the same chemical analyses applied to the pore fluid have been performed seawater and dissociated gas hydrate fluid. The gas composition and concentration (hydrocarbon, carbon dioxide) and isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) of the headspace gas (HS), void gas (VG), dissociated gas hydrate gas (BG) collected during the Expedition were analyzed during the postcruise.

For the second detailed research objective, “Identifying the origin and properties of pore fluid and gas”, the integrated interpretation for the analysis results of pore fluid, seawater and gas samples from the Chukchi Sea and the East Siberian Sea, have been performed. We delineate the origin of pore fluid, the effect of the surface sea ice melting water, SMTZ depth, and the diagenesis and biogeochemical reaction occurring in the sediment. In additions, the origin and postgenetic diagenesis of gas have been identified based on the results of gas composition and isotope analysis.

For the third detailed research goal, “Investigating the pore fluid characteristics with the methane flux,” the comparison study for the pore fluid and gas sampled from between the hydrate bearing site with high upward methane flux and non-hydrate bearing site with relatively low upward methane flux in the *ARAON* Mound has been conducted. In additions, the other comparison study for the pore fluid and gas sampled from between pockmark structure having high upward

methane flux and non-pockmark structure having low upward methane flux has been carried out.

For the fourth detailed research goal, “Identifying the carbon cycle around the SMTZ,” the comparison study of the geochemistry of pore fluid and gas collected from between the hydrate bearing site and non-hydrate bearing site in the ARAON Mound has been carried out.

For the fifth detailed research goal, “Characterization of the discovered gas hydrate”, various geochemical analyses of components and isotopes have been performed for the dissociated hydrate fluid and gas collected from ARAON Mound. This research has been focused to characterize the geochemical properties of the dissociated hydrate fluid and gas, and to identify the origin and structure of gas hydrate based on the analyzed geochemical results.

IV. R&D Results

Since the surface seawater collected from the Chukchi Sea and the Siberian Sea is severely diluted with the freshwater by sea ice melting, the salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , main cations, and $\delta^{18}\text{O}$ and δD ratio have the lowest value at the surface seawater. In particular, these phenomena are more clearly observed at the surface seawater in the East Siberian Sea, where has shallow water depth and is close to the land. Therefore, the surface seawater collected from the East Siberian Sea is affected by the melting freshwater of sea ice and by the terrestrial freshwater transported from the land to the sea through the river as it is close to land.

The concentration of Mn and Fe in the pore fluid at Site ARA09C-St 08, which is the reference site of the ARAON Mound, has much higher than that of sites in the ARAON Mound, and SMTZ is not reached at this site. Therefore, the POCSR and Mn/Fe reduction occur overlapped within the retrieved sediment depth at Site ARA09C-St 08. On the other hand, all sites from the ARAON mound reach the SMTZ. The SMTZ depth at the non-hydrate bearing sites

ranges from 1.1 mbsf (meter below seafloor) to 3.4 mbsf while it is hard to estimate at the hydrate bearing sites in the ARAON Mound because SO_4^{2-} concentration in pore fluid is contaminated by seawater and gas hydrate dissociation. However, considering the CH_4 concentration of HS gas at the hydrate bearing sites, the SMTZ depth at these sites is < 0.5 mbsf.

The downcore profile of SO_4^{2-} and alkalinity in the pore fluid from the ARAON Mound is in the non-steady state because SO_4^{2-} and alkalinity concentrations change vertically with the upwarding gas flux. It is observed that pore fluid from the hydrate bearing sites in the ARAON Mound has a very low salinity, Cl^- and main cations concentration compared to the pore fluid from the non-hydrate bearing sites, which are typical characteristics when gas hydrate dissociates and affects the pore fluid. Therefore, in the ARAON Mound, the geochemical characteristics of pore fluid and gas as well as the carbon cycle around the STMZ are very different with the upwarding gas flux and the existence of gas hydrate.

The concentrations of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Sr^{2+} in the pore fluid show the decreasing trend as sampling depth deepens in sites from the ARAON Mound, indicating that these elements are consumed by the carbonate precipitation reaction. In addition, the correlation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $1/\text{Sr}^{2+}$ also shows that the pore fluid is affected by the carbonate precipitation reaction within the retrieved sediment depth. The pore fluid in sites from the ARAON Mound have high B and H_4SiO_4 concentrations, but the exact mechanism has not been identified until now.

Since most of the hydrocarbon gases of HS, VG, and BG collected from the ARAON Mound are composed of dominantly CH_4 and trace C_{2+} , the origin of the hydrocarbon gas by the gas composition indicates the biogenic origin. However, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ results of VG and BG indicate that both CH_4 and C_2H_6 are originated from the thermogenic gas. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ results of HS also indicate that C_2H_6 is from the thermogenic gas. On the contrary, HS has largely classified into biogenic origin, mixed origin of biogenic and thermogenic

origin, and thermogenic origin depending on the site and depth. It is caused by the severely alteration of gas thermogenic associated with postgenetic processes such as biodegradation during the gas migration after gas is generated from > 1 km deep in the ARAON Mound. The gas hydrate structure is estimated using the BG components analyzed by ARAON Mound, the S_I structure is predominantly and S_{II} exists as trace.

It is not observed the significant difference of geochemical characteristics in the pore fluid from the pockmark and non-pockmark sites. Since the SMTZ is not reach between all pockmark and non-pockmark sites, the CH₄ concentration in the HS gas is lower than 10 ppm vol., and the Mn and Fe concentrations in the pore fluid are high. The reason to have the similar pore fluid and gas geochemical characteristics in the pockmark and non-pockmark sites has not been identified.

Since the SO₄²⁻ concentration of all pore fluid samples does not reach 0 mM, all sites do not reach the SMTZ in the East Siberia Sea. Therefore, the CH₄ concentration in all HS gases is lower than 10 ppm vol., and the POCSR and Mn/Fe reduction occur overlapped within the retrieved sediment depth to decompose organic matter, which lead to have high Mn and Fe concentrations in the pore fluid.

The $\delta^{18}\text{O}$, δD , and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in pore fluid collected from the Siberian Sea indicate that the pore fluid is mainly originated from the overlay seawater in each site. However, since seawater in the East Siberian Sea is spatially affected by both terrestrial and sea ice melting freshwater, the main cations, anions, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the seawater from the East Siberian Sea have different properties with sampling site. These geochemical characteristics of seawater also directly impacts on the pore fluid.

Compared to other sites in the East Siberia Sea, the Cl⁻, $\delta^{18}\text{O}$ and δD values in pore fluid clearly decrease with depth at ARA09C-St 25 and have a strong correlation with each other. Observed results indicate that pore fluid freshening occur at this site. However, it has not been revealed the exact mechanism of

fluid freshening yet.

V. Application Plans of R&D Results

The results derived from this research are very difficult to commercialize because they are basic scientific results. However, the results can be used as important basic data for the study of pore fluid and gas geochemical characteristics in the cryosphere sediments including the Arctic and Antarctic areas in the future. In addition, they can be used as basic data for research on the seafloor marine environment including permafrost thawing and carbon cycle, and on cryosphere microbes and biogeochemistry due to global warming. They can be used as important data for predicting the changes in the marine environment and the natural disasters related to changes in coastal areas and seafloor environments due to climate changes by global warming in the future.



목 차

제 1 장 서론	17
제 2 장 국내외 기술개발	21
제 1 절 국내 기술개발 현황	21
제 2 절 해외 기술개발 현황	22
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	26
제 1 절 연구 지역	26
제 2 절 시료 채취	29
1. 코어	29
2. 해수 및 공극수	33
3. 공기층 (HS) 및 공극 가스 (VG)	35
4. 가스 하이드레이트 해리 유체 및 가스 (BG)	37
제 3 절 분석 방법	38
1. 해수 및 공극수 선상 분석	38
2. 해수 및 공극수 승선 후 분석	39
3. 가스 성분 및 동위원소 분석	40
제 4 절 분석 결과	42
1. 해수 및 공극수	42
2. 공기층 (HS) 및 공극 (VG) 가스	99
3. 가스 하이드레이트 해리 가스 (BG)	110
4. 아라온 마운드 SMTZ 부근 탄소 순환	113
제 5 절 요약	116
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	120
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	125
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	127
제 7 장 참고문헌	129



제 1 장 서론

해저면 퇴적층 (sediment column) 내에 축적된 유기 물질 (organic matter)은 미생물이 참여한 다양한 생지화학 (biogeochemical) 반응들에 의해 유기물 분해 (degradation) 및 재광물화 (reminerlization) 작용이 퇴적층 내에서 일어난다. 최근 연구 결과에 의하면, 북극해 해저면 퇴적층 내에서는 약 1,100 ~ 1,500 PgC 의 탄소 (carbon)가 육지에서 해양으로 이동한 후, 재광물화 작용에 의해 퇴적물 내에 축적되어 있는 것으로 보고되었다 (Rachold et al., 2004; Hugelius et al., 2014; Chen et al., 2017). 이러한 해저면 퇴적층 내에서 미생물들이 참여하여 지속적으로 일어나는 유기물 분해 작용 및 재광물화 작용은 전 지구적인 탄소 순환 (global carbon cycle)에도 중요한 역할을 한다 (Canfield and Trunp, 2009). 일반적으로 미생물들이 해저면 퇴적물 내에서 유기물 분해시 이용하는 전자 수용체 (electron acceptor)에 따라 다양한 생지화학 반응이 일어나고 화학적인 지역 (chemical zone)이 구분된다. 해저면 표면으로부터 황산염-메탄 전이지대 (sulfate-methane transition zone, SMTZ) 사이에서는 미생물들이 황산염 이온 (SO_4^{2-})을 전자 수용체로 이용하여 퇴적물 내 유기물을 분해하는 유기 탄소 황산염 환원 작용 (particular organic matter sulfate reduction, POCSR)이 일어나고, SMTZ 하부에서는 미생물들이 이산화탄소 (CO_2)를 전자수용체로 이용하여 유기물을 분해시켜 메탄 (CH_4)을 생성하는 메탄 생성 작용 (methanogenesis, ME)이 일어난다. SMTZ 부근에서는 미생물들이 SO_4^{2-} 와 CH_4 를 전자 수용체로 동시에 이용하여 유기물을 분해하는 혐기성 메탄 산화 반응 (anaerobic oxidation of methane, AOM)이 일어난다. SMTZ에서 일어나는 AOM은 해양 퇴적층 내에 많이 축적되어 있고 이산화탄소 (CO_2)보다 약 84 배 더 강력한 온실 가스로 알려진 CH_4 이 수층 및 대기층으로 방출하기 전에 SMTZ 부근에서 대부분의 CH_4 를 소모하여 퇴적층에서 수층 및 대기로의 CH_4 배출을 효과적으로 차단한다 (Barnes and Goldberg, 1976; Heeschen et al., 2005; Forster et al. 2007; Reeburgh, 2007; Regnier et al. 2011; Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2013). 따라서 SMTZ 부근에서 일어나는 AOM 반응은 지질학적 시간동안 전 지구적인 탄소 순환과 기후 변화 (climate change)에 매우 중요한 역할을 수행하였다.

가스 하이드레이트 (gas hydrate)는 물과 가스가 결합한 얼음과 같은 고체 상태로 존재하고, 고압/저온 조건에서 상 (phase)이 비교적 안정하지만 온도와 압력 변화에 따라 민감하게 상이 변화한다. 현재까지 연구 결과에 의하면, 전 세계 가스 하이드레이트 매장량의 10% 이상인 100 ~ 500 Gton 의 가스 하이드레이트가 북극해 영구 동토층 (permafrost)을 포함한 북극해 지역에 존재하고 있는 것으로 보고되었다 (Hong et al., 2017; Wallmann et al., 2018). 그리고 최근 수십 년 동안 빠르게 일어나고 있는 지구 온난화 (global warming)의 영향으로 북극해에 존재하는 해빙 (sea ice)의 양이 급격하게 감소하고 있다. 또한 지구 온난화는 북극해 수온을 증가시켜 해저면 하 영구 동토층 및 퇴적층에 고체 상태로 많은 양이 축적되어있는 가스 하이드레이트를 해리시켜, 가스 하이드레이트에 고체 상태로 결합되어 있는 CH_4 가 기체로 상이 변화하여 수층 및 대기로 많은 양이 빠르게 방출하여 해양 환경 변화에 중요한 영향을 주는 것으로 보고되었다 (Weitemeyer and Buffett, 2006; Portnov et al., 2016). 최근에 실시한 수온 증가에 따른 가스 하이드레이트 해리 모델링 결과에 의하면, 북극해 해수 수온이 2 °C 상승하면 해저면 하에 존재하는 가스 하이드레이트 해리 가능성이 급격하게 증가할 수 있다고 보고하였다 (Marín-Moreno et al., 2016). 예로써, 스발바드 (Svalbard) Prins Karls Forland (PKF)의 서쪽에 위치하고 수심이 400 m 보다 낮은 해저면에서는 가스 방출과 관련이 있는 flare 구조가 많이 발견되고 있는데, 이러한 구조는 수온이 1 °C 상승하여 퇴적층 내에 축적된 많은 양의 가스 하이드레이트가 해리되어 해저면 표면 및 수층으로 이동하면서 생성된 구조로 해석하고 있다 (Westbrook et al., 2009; Hong et al., 2017). 따라서 북극해 해저면 하에 축적되어 있는 가스 하이드레이트 해리는 지구 온난화에 매우 민감하게 반응하고 전 지구 규모의 탄소 순환과 기후 변화 연구에서도 중요한 역할을 하고 있다.

최근에 급속한 지구 온난화와 연관된 북극해 해저면 영구 동토내 가스 하이드레이트 해리를 포함한 탄소 순환에 대한 연구가 국제적으로 많이 진행되고 있다. 그러나 대부분 지구물리탐사 및 수층내 채취한 CH_4 및 CO_2 가스 분석에 중점을 두고 실시되었고 (e. g., Serov et al., 2015; Shakhova et al., 2015; Brothers et al., 2016; Pohlman et al., 2017), 해양 퇴적물내 공극수 및 가스 특성 연구는 상대적으로 적게 진행되었다. 해양 퇴적물내 공극수 및 가스 특성은 일반적으로 해저면 하에서 발생하는 생지화학 작용과 가스 하이드레이트 관련하여 직접 또는 간접적인 많은 정보

를 제공한다. 현재까지 북극해 해저면 하에서 발생하는 다양한 생지화학 작용 및 가스 하이드레이트를 이해하기 위한 공극수 및 가스 특성 연구들은 상대적으로 해빙 양이 적어 일반 연구선 (Research Vessel)으로 접근이 용이한 캐나다와 미국의 뷰포트해 (Beaufort Sea)나 노르웨이 스발바드 부근에서 중점적으로 실시되었다 (Coffin et al., 2013; Paull et al., 2015; Hong et al., 2017, 2018; Gwiazda et al., 2018). 그러나 두꺼운 해빙이 존재하는 북극해에서는 일반 연구선으로 접근이 불가능하고 쇄빙선 (Ice Breaker)으로만 제한적으로 접근이 가능하기 때문에, 퇴적물 코어를 채취하여 추출한 공극수 및 가스 지화학에 대한 연구 결과가 매우 드물다.

이번 연구의 연구 지역은 해빙이 두껍게 덮혀져 있는 척치해 (Chukchi Sea) 및 동시베리아해 (East Siberia Sea)이다. 2018 년과 2019 년 쇄빙선인 아라온 (*IBRV (Icebreaker Research Vessel), ARAON*)을 이용하여 실시한 ARA09C Expedition 과 ARA10C Expedition 기간 동안 두 연구 지역에서 각각 약 35 개와 20 개의 퇴적물 코어를 채취하였다. 공극수 및 가스 지화학 연구를 위하여 채취한 퇴적물 코어들중 일부 코어를 선정하여 ARA09C Expedition 과 ARA10C Expedition 기간 동안 선상에서 연구에 이용할 공극수 및 가스 시료들을 채취하였다. 2020 년에도 연구 지역인 척치해 및 동시베리아해에 대한 탐사를 통해 공극수 및 가스 시료를 채취할 계획을 수립하였으나, 전 세계적으로 유행한 코로나 바이러스 감염증-19 (COVID-19)에 의해 북극해 탐사가 취소되었다. 따라서 이번 연구에서는 2018 년과 2019 년 실시된 ARA09C Expedition 과 ARA10C Expedition 에서 취득한 공극수 및 가스 시료들 중점적으로 이용하였다.

이번 연구의 목적은 1) 척치해 및 동시베리아 해 공극수 및 가스 특성, 2) 공극수 및 가스 기원 및 속성 작용, 3) 메탄 유동량에 따른 공극수 특성, 4) SMTZ 부근 탄소 순환과 5) 발견한 가스 하이드레이트 특성을 규명하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해 ARA09C Expedition 및 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수에 대한 선상 분석을 실시하였고, 승선 후 연구로 채취한 공극수 및 가스 시료에 대한 다양한 화학 성분 및 동위원소 지화학 분석을 실시하였다.

이번 연구를 통해 도출되는 해빙이 두껍게 존재하는 북극해 퇴적물내 공극수 및 가스 특성 연구결과는 향후 북극해에 존재하는 영구 동토의 해빙 (thawing)과 관련된 광역적인 수리지질 특성, 해양 시스템, 해양 생태계 및 전 지구적 탄소 순환에 매우 중요한 기초자료를 제공할 것으로 기대된다. 또한 향후 지구 기후 변화 예측

을 위한 중요한 기초 자료로 활용 가능하며 국제적으로 북극해 퇴적물 공극수 분야의 선도적인 역할을 수행할 것으로 기대된다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

국내의 해양 퇴적물에서 취득한 공극수 및 가스 시료를 이용한 연구는 동해 울릉분지 (Ulleung Basin) 천부 및 심부 지역을 대상으로 중점적으로 많이 실시되었다. 특히 2000년 이후 동해 울릉분지에서는 한국지질자원연구원의 연구선 탐해 II (*Tamhae II*)를 이용한 가스 하이드레이트 관련 탐사를 통해 취득한 퇴적물 코어들 및 2007년과 2010년에 심부 시추선을 이용하여 실시한 동해 울릉분지 가스 하이드레이트 관련 두 번의 심부 시추 (UBGH1, UBGH2)시 취득한 퇴적물 코어내 공극수와 가스 시료를 이용하여 다양한 지화학 연구들을 수행하였다. 동해 울릉분지에서 취득한 공극수 및 가스의 지화학 분석 항목을 자세히 살펴보면, 추출한 공극수 시료들을 이용하여 공극수의 주요 및 미량 원소 성분 분석, 산소 및 수소 안정동위원소 ($\delta^{18}\text{O}$, δD), Sr 동위원소 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 분석 등을 실시하였고, 채취한 가스 시료들을 이용하여 가스 성분 (e. g., CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2) 및 동위원소 (e. g., $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$) 분석 등을 실시하였다. 분석한 공극수 및 가스 시료들의 다양한 지화학 결과들을 해석하여, 울릉분지 퇴적물내 공극수의 특성, 기원, 속성 작용 및 이동 기작, SMTZ 부근의 탄소 순환, 가스 기원 및 생성 후 작용 등을 명확히 규명하였다 (e. g., Kim et al., 2007, 2011, 2013, 2016; Choi et al., 2013; Hong et al., 2013, 2014; Torres et al., 2020) (Fig. 1).

북극해 해저면 영구 동토 및 탄소 순환 등과 관련된 국내 연구는 한국극지연구소 (KOPRI)가 쇄빙선 아라온을 건조한 이후 주도적으로 실시하였다. 그러나 실시한 대부분의 북극해 연구가 탄성과 탐사, 수층 내 채취한 해수내 용존 메탄 및 이산화탄소 가스 성분 분석과 퇴적물 코어 지화학 특성 및 암상 분석에 중점을 두었다. 북극해에서 채취한 공극수 및 가스에 대한 특성 연구는 최근에 시작되었다. 2013년 이후 쇄빙선 아라온을 이용한 미국 및 캐나다와의 뷰포트해 공동 연구를 실시하여 퇴적물 코어에서 공극수를 채취하였다. 캐나다 연구진의 주도하에 채취한 공극수의 염소 이온 (Cl^-)과 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 분석을 실시하여 뷰포트해 천부 퇴적물의 공극수 기원 및 광역적인 수리지질을 규명하였다 (Gwiazda et al., 2018). 또한 2016년 한국극지연구소와 한국지질자원연구원이 공동 연구를 실시한 ARA07C Expedition 기간 동안

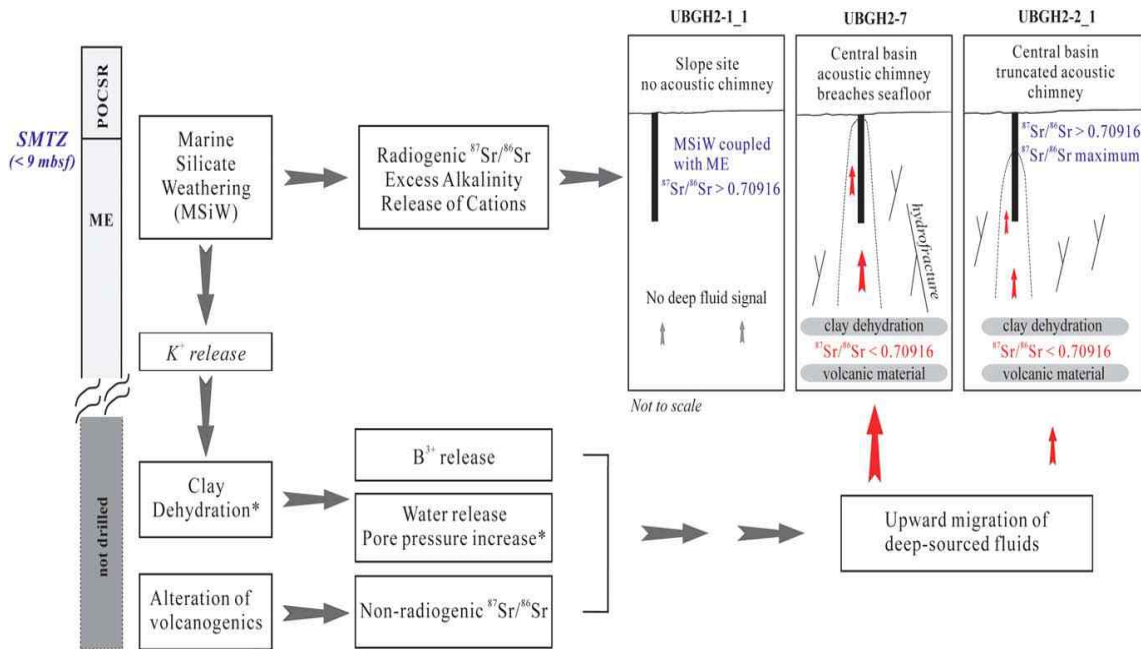


Figure 1. Schematic diagram of pore fluid source and diagenesis in the Ulleung Basin (Kim et al., 2016)

북극 척치해에서 취득한 퇴적물 코어내 공극수를 추출하여 주요 양이온 및 음이온 지화학 분석을 실시하였다. 분석한 공극수의 지화학 성분 및 동위원소 분석 결과를 이용하여 SMTZ 심도 및 가스 하이드레이트의 해리에 대한 공극수 영향과 가스 성분 및 기원에 대한 연구를 실시하였다 (KIGAM, 2016). 그러나 현재까지 전반적으로 국내의 북극해에 대한 공극수 및 가스 특성 연구는 매우 드문 시작 단계이다.

제 2 절 국외 기술개발 현황

노르웨이는 CAGE (Centre for Arctic Gas Hydrate, Environment and Climate) 프로그램을 통해 스발바드 외해에서 채취한 퇴적물 코어내 공극수 및 가스와 가스 하이드레이트에 대한 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 실시하였다. 또한 분석한 지화학 자료들을 이용하여 지화학 모델링 연구도 실시하였다. 최근 이러한 연구를 기반으로 하여 도출한 스발바드 외해에 대한 CH₄ 유동량에 따른 공극수 특성, SMTZ 부근 탄소 순환, 가스 하이드레이트 특성과 기후 변화 연관성 등에 대한 연구 결과들이 지속적으로 국제 학술지에 발표되고 있다 (e. g., Hong et al., 2017,

2018; Wallmann et al., 2018). 특히, Hong et al. (2017, 2018)은 주요 양이온, 음이온, 미량원소 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 등의 공극수 특성 분석 결과들에 대한 지화학 모델링 연구를 실시하여 스발바드 외해에서 지질 시대동안 지구 기후 변화와 연관된 수온 변화에 따른 해저면 가스 하이드레이트 해리와 가스 분출에 대한 모델을 제시하였다 (Fig. 2).

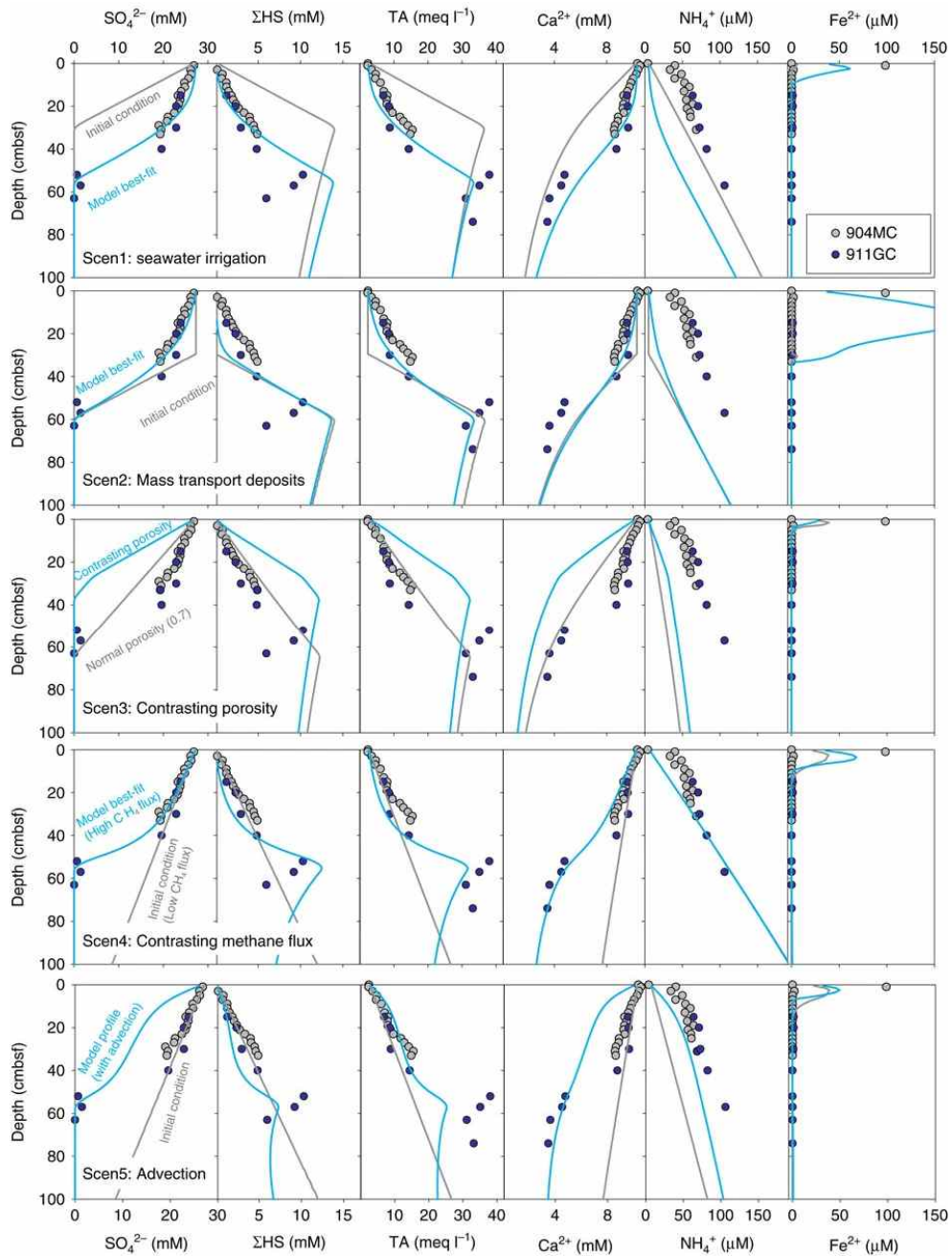


Figure 2. Simulation results from five scenarios that may explain the non-steady-state profiles from the offshore Svalbard (from Hong et al., 2017).

미국과 캐나다는 주로 알래스카 주변 수심이 낮은 뷰포트해에서 퇴적물 코어를 시추하여 공극수 및 가스를 채취하였다. 추출한 공극수를 이용한 다양한 주요 양이온, 음이온 및 동위원소 지화학 분석을 실시하였고, 분석한 지화학 결과들을 해석하여 뷰포트해 공극수 기원 및 탄소 순환에 대한 규명을 실시하였다 (Coffin et al., 2013; Paull et al., 2015; Gwiazda et al., 2018). Paull et al. (2015)은 뷰포트해의 진흙 화산 (mud volcano) 지역에서 채취한 공극수내 Cl^- , $\delta^{18}O$ 와 δD 분석을 실시하여 공극수의 담수화 (freshening)에 대한 기원을 규명하였고, 공기층 가스 성분 및 동위원소 분석을 실시하여 퇴적층내 함유된 CH_4 기원을 규명하였다. 또한 Sparrow et al. (2018)은 뷰포트해 천해 대륙붕 (continental shelf)의 수층에서 채취한 해수의 CH_4 내 ^{14}C 분석 결과를 이용하여 해저면 부근 수층의 CH_4 이 대부분 육성에서 기원하였다고 제시하였다 (Fig. 3). 뷰포트해에서 실시한 공극수 및 가스 특성 연구 결과들은 많은 양의 육성 기원 유체가 뷰포트해 해저면 유체 특성에 중요한 영향을 주고 있음을 지시한다.

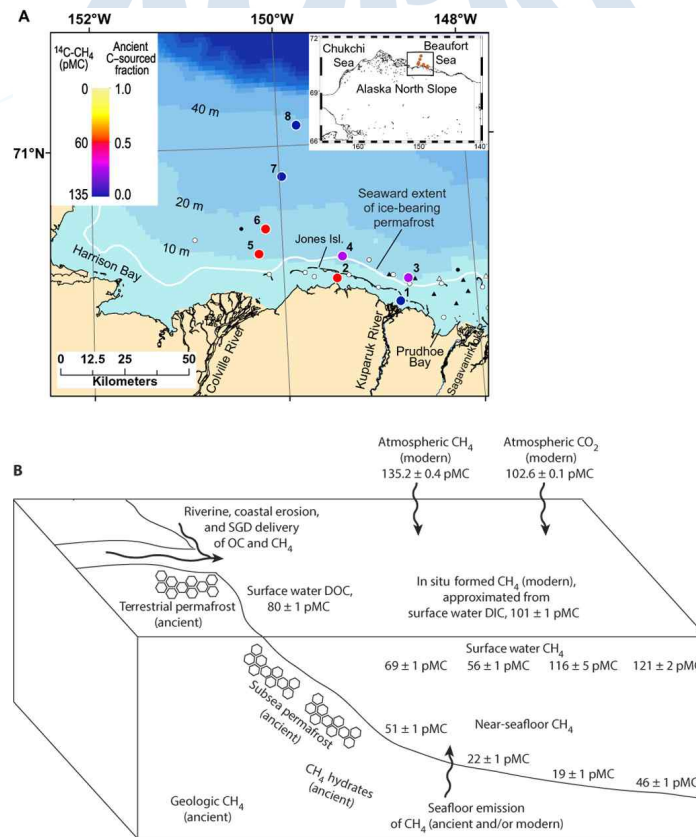


Figure 3. Surface water $^{14}C-CH_4$ data (A) and potential CH_4 end members (B) in the U.S. Beaufort Sea shelf study area (from Sparrow et al., 2018).

러시아는 동시베리아해 (East Siberia Sea) 천해 지역에서 다양한 지구물리탐사를 실시하여, 해저면 하 영구 동토층에 매장된 많은 양의 CH₄가 급격한 지구 온난화에 의해 영구 동토층이 녹으면서 해저면으로 분출되어 해수 및 대기로 방출이 일어나고 있다는 연구 결과들을 많이 발표하였다 (Fig. 4) (Shakhova et al., 2010, 2014, 2015). 일부 학자들은 전 세계 해저면 하 영구 동토가 해리되면서 일어나는 CH₄ 방출량의 80% 이상이 동시베리아 대륙붕에서 일어난다고 주장하고 있다 (Shakhova et al., 2015). 그러나 현재까지 동시베리아해에서 채취한 퇴적물 코어내 공극수 및 가스를 이용한 CH₄ 분출 관련 연구 결과는 매우 드물다.

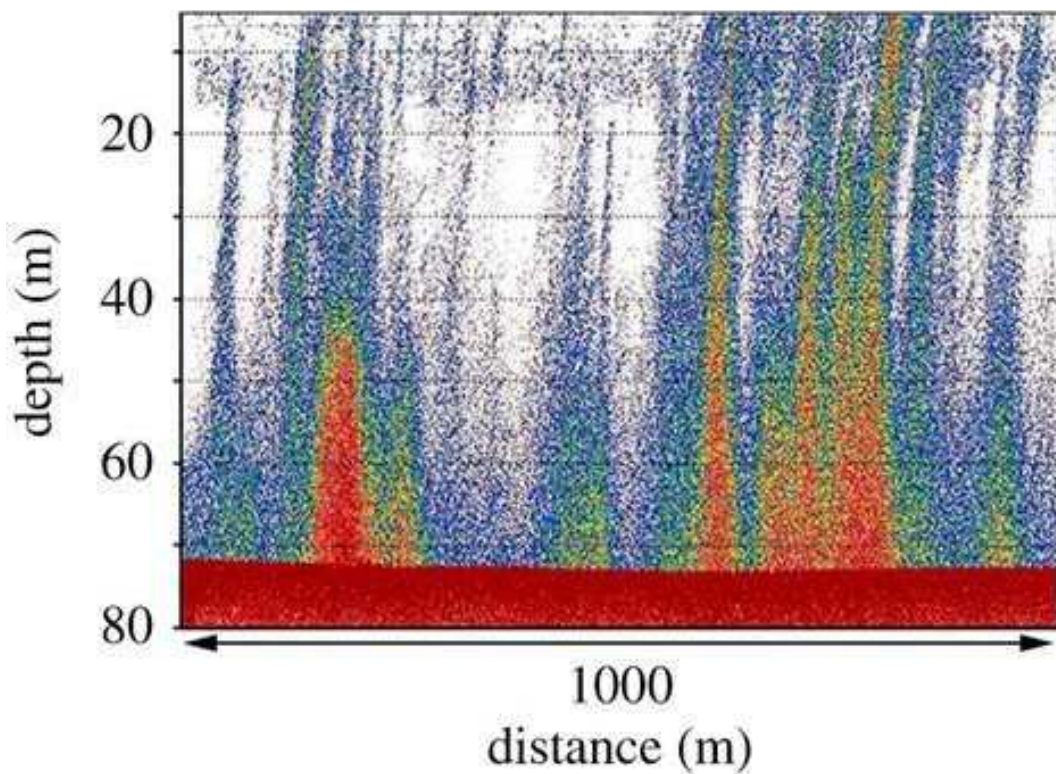


Figure 4. Hydro-acoustical images of detected seep fields including flares observed in East Siberian Arctic Shelf (Shakhova et al., 2015).

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구 지역

2018 년과 2019 년에 채빙선 아라온을 활용하여 실시한 ARA09C Expedition 과 ARA10C 의 Expedition 의 연구 지역은 크게 두 지역으로 구분할 수 있다 (Figs. 5 와 6). 첫 번째 연구 지역은 2016 년 ARA07C Expedition 탐사를 통해 가스 하이드레이트를 발견한 척치해 아라온 마운드 (ARAON Mound) 지역을 포함하는 지역으로, 2018 년에 실시한 ARA09C Expedition 기간 동안에는 아라온 마운드 지역 (Box 1)과 폭 마크 (pockmark) 지역 (Box 2)까지 포함하여 탐사를 실시하였다 (Fig. 5). 2019 년에 실시한 ARA10C Expedition 기간 동안에는 ARA09C Expedition 시 가스 하이드레이트를 발견하였던 아라온 마운드 지역에 대해 중점적인 탐사를 실시하였다. 아라온 마운드 지역의 수심은 대부분 600 m 에서 800 m 이고, 일부 지열 측정을 위한 지역에서는 수심이 2,300 m 이다. 폭 마크 지역의 수심은 800 m 에서 1,200 m 이다 (Fig. 5). 두 번째 연구 지역은 2016 년 해저면에서 메탄방출 현상을 발견한 동시베리아해 지역으로, 2018 년에 실시한 ARA09C Expedition 시 Box 3 에 해당되며, 수심은 대부분 100 m 미만 지역이다 (Fig. 5). 2019 년에 실시한 ARA10C Expedition 시에는 동시베리아해를 대상으로 정밀 연구를 실시하였다.

아라온 마운드는 원형의 수 m 에서 수 km 까지 크기를 갖는 해저면에서 돌출된 구조들의 복합체로서 심부에서 생성한 유체 및 가스가 상부로 이동하면서 생성한 구조들이다. 일반적으로 해저면 가스 분출 및 가스 하이드레이트가 마운드 구조에서 많이 관찰된다 (Kopf, 2002; Chapman et al., 2004; Kim et al., 2020). ARA09C Expedition 기간 동안 취득한 아라온 마운드의 탄성과 탐사자료는 Figure 6 과 같다. ARA09C Expedition 기간 동안 아라온 마운드의 AM01, AM02, AM03, AM04, AM06, AM07 에서 퇴적물 코어를 채취하였고, 일부 아라온 마운드 지역에서는 24 개의 10L Niskin Bottle 이 부착된 CTD/Rosette System (SeaBird Electronics, SBE 911 plus)을 이용하여 해수를 채취하였다. ARA10C Expedition 기간 동안에는 아라온 마운드의 AM05 (정점 ARA10C-St 05, ARA10C-St 06)와 AM06 (정점 ARA10C-St 07)에서 퇴적물 코어를 채취하였다.

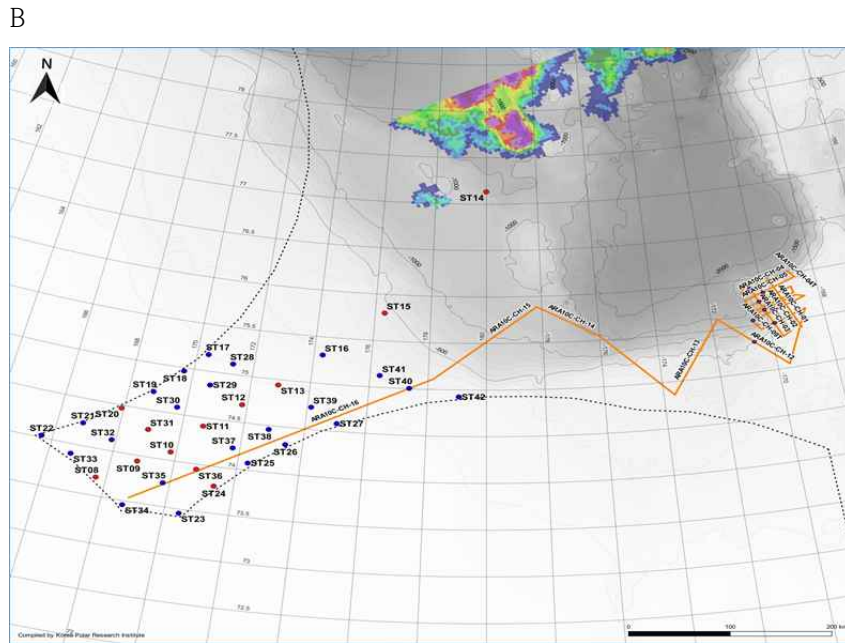
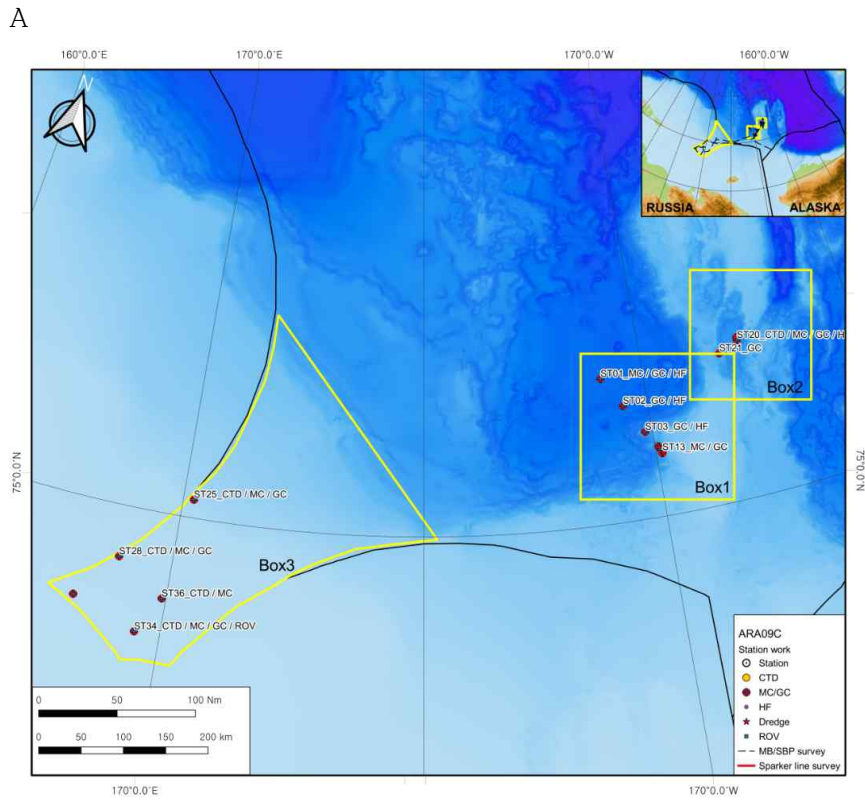


Figure 5. A) Location map of both multicore and gravity core sites during the ARA09C Expedition (from ARA09C Science Meeting). B) Location map of multicore and gravity core sites (red closed circles) during the ARA10C Expedition (from ARA10C Science Meeting).

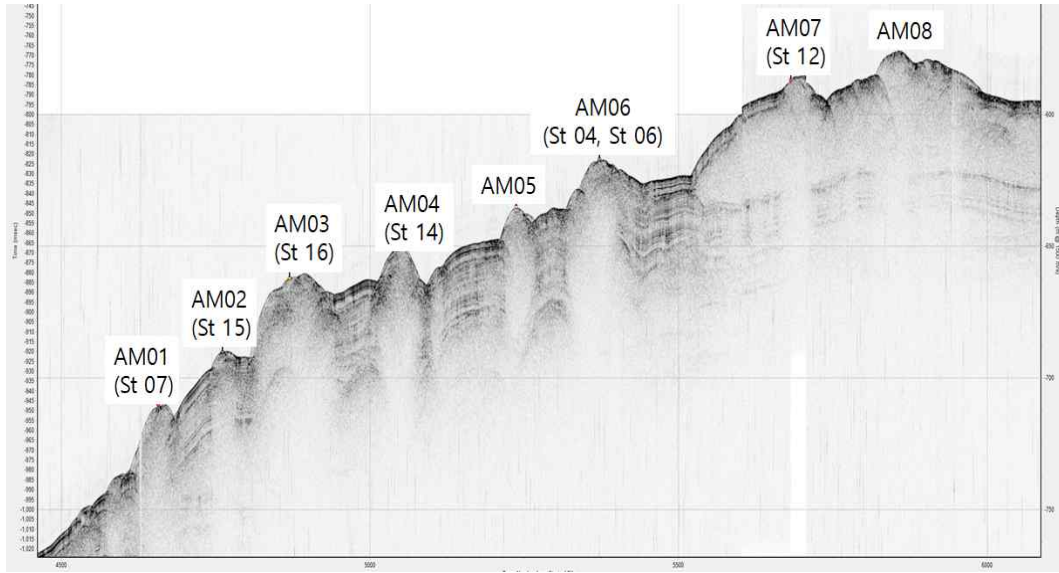


Figure 6. SBP data of ARAON Mound structure (from ARA09C Science Meeting).

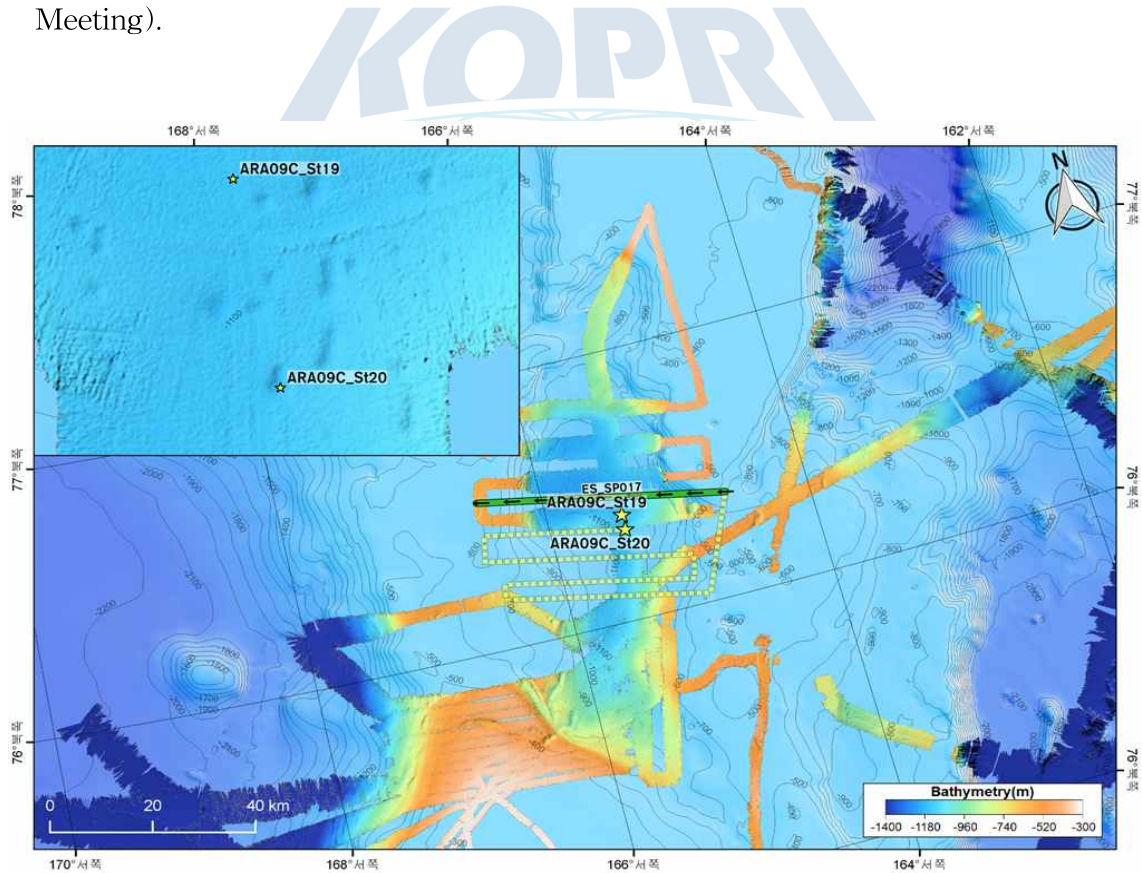


Figure 7. Mutibeam data of pockmark structure in the Chukchi Sea (ARA09C Science Meeting)

폭 마크 구조는 아라운 마운드처럼 해저면 내에서 가스 및 유체 방출과 관련이 있는 함몰된 구조이다 (Judd and Hovland, 2007). 이 구조는 전 세계적으로 대륙 주변부를 따라 잘 발달되고, 주로 상부로 이동하는 유체 및 가스에 의해 생성되거나 (e. g., Hovland, 1981, 1985; Hovland and Judd, 1988; Løseth et al., 2009; Plaza-Faverola et al., 2015), 유체에 의한 과압력 또는 퇴적물 압축에 의해 생성되기도 한다 (O'Regan et al., 2015). 해저면 가스 분출 및 가스 하이드레이트가 이 구조에서 역시 잘 관찰된다. 연구 지역 폭 마크 구조에 대한 멀티 빔 (multibeam) 자료는 Figure 7 과 같다. 폭 마크 지역과 동시베리아해에서는 퇴적물 코어와 CTD 를 이용하여 해수를 채취하였다.

제 2 절 시료 채취

1. 코어

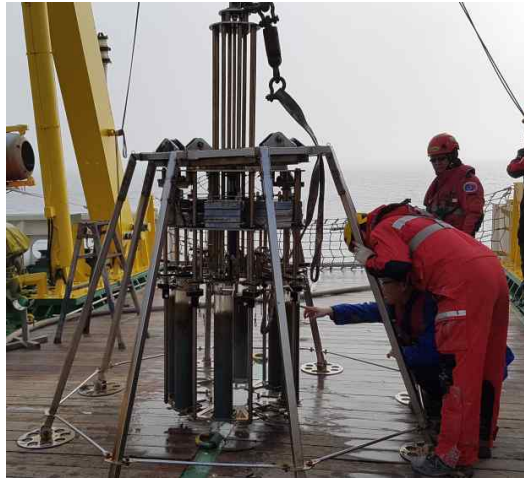
2018년에는 한국극지연구소의 쇄빙선 아라운을 이용한 ARA09C Expedition 기간 동안 척치해와 동시베리아해 지역의 총 23 개 정점에서 중력 코어러 (gravity corer, GC)와 멀티 코어러 (multicorer, MC)를 이용하여 퇴적물을 채취하였다 (Fig. 8). 퇴적물 코어를 채취한 23 개의 정점중 공극수 추출을 위해 총 14 개 정점을 선정하였다. 공극수 추출을 실시한 퇴적물 시추 정점에 대한 정보는 Table 1 과 같다. 척치해에서는 중력 코어러로 퇴적물을 시추한 11 개의 정점을 선정하여 공극수를 추출하였다. 동시베리아해에서는 중력 코어러로 채취한 두 개의 퇴적물 코어 정점과 멀티 코어러로 채취한 한 개의 정점을 선정하여 공극수를 총 세 정점에서 추출하였다.

퇴적물 채취시 사용한 중력 코어러 코어 배럴 길이는 1 m 에서 3 m 이고, 1.0 ton 의 중량을 갖는다. 중력 코어러로 채취한 퇴적물 코어는 코어 보관 및 이동을 위해 코어 회수후 즉시 아라운 선상에서 1 m 에서 1.5 m 길이로 절단하여 실험실로 이동하였다. ARA09C Expedition 기간 동안 일부 퇴적물 코어는 실험실에서 퇴적상 기술 및 가스 하이드레이트 채취를 위해 절개하였다. 실험실에서 절개한 퇴적물 코어중 절반은 선상 작업용 코어 (working core)로 사용하였고, 절반은 보관용 코어 (archived core)로 약 4℃로 냉장 보관하여 운반하였다.

2019년에는 한국극지연구소의 쇄빙선 아라운을 이용한 ARA10C Expedition 기간 동안 척치해와 동시베리아해 지역의 총 20 개 정점에서 ARA09C Expedition 기간

동안 사용한 동일한 방법인 중력 코어러와 멀티 코어러를 이용하여 퇴적물 코어를 채취하였다 (Fig. 8). 코어를 채취한 20 개의 정점에서 공극수 추출을 위해 총 13 개 정점을 선정하였다. 공극수 추출을 실시한 시추 정점에 대한 정보는 Table 2와 같다. 척치해에서는 중력 코어러로 퇴적물을 채취한 2 개의 정점을 선정하여 공극수를 추출하였고, 동시베리아해에서는 멀티 코어러로 퇴적물을 채취한 11 개의 정점에서 공극수를 채취하였다. ARA09C Expedition 과 동일하게 ARA10C Expedition 기간 동안 중력 코어러로 채취한 퇴적물 코어는 코어 보관 및 이동을 위해 1 m 에서 1.5 m 길이로 코어 회수후 즉시 아라온 선상에서 절단하여 선상 실험실로 이동하였다. 퇴적물 코어는 약 4℃로 냉장 보관하여 운반하였다.

A



B



Figure 8. Sediment coring by A) a multicorer (MC) and B) a gravity corer (GC) during the ARA09C Expedition in 2018.

Table 1. The site information of sediment core for the pore fluid extraction during the ARA09C Expedition in 2018.

Site	Study Area	Location		Water Depth (m)	Length (cm)	Remarks
		Longitude	Latitude			
ARA09C-St 01	Box 1 (Chukchi Sea)	171° 55.3120' W	76° 32.7800' N	2283	437	
ARA09C-St 04		169° 44.2104' W	75° 40.7934' N	605	221	
ARA09C-St 06		169° 44.1945' W	75° 40.8402' N	609	-	Gas hydrate
ARA09C-St 07		169° 47.6843' W	75° 42.7173' N	699	451	
ARA09C-St 08		169° 51.2683' W	75° 44.3845' N	813	529	
ARA09C-St 12		169° 44.4576' W	75° 39.8224' N	588	264	
ARA09C-St 14		169° 44.3467' W	75° 40.3835' N	646	92	
ARA09C-St 16		169° 45.6486' W	75° 42.2039' N	662	-	Gas hydrate
ARA09C-St 19		Box 2 (Chukchi Sea)	165° 26.1080' W	76° 41.7170' N	1152	493
ARA09C-St 20	165° 26.4230' W		76° 40.0580' N	1160	495.5	
ARA09C-St 21	166° 22.5870' W		76° 34.5534' N	798	516.5	
ARA09C-St 25	Box 3 (East Siberia Sea)	170° 26.0310' E	75° 11.5866' N	83	202.5	
ARA09C-St 31		166° 28.6699' E	73° 57.6579' N	48	153	
ARA09C-St 34		169° 2.1138' E	73° 42.5742' N	46	43	

*-: disturbed by gas hydrate.

Table 2. The site information of sediment core for the pore fluid extraction during the ARA10C Expedition in 2019.

Site	Study Area	Location		Water Depth (m)	Length (cm)	Remarks
		Longitude	Latitude			
ARA10C-St 05	Chukchi Sea	169° 44.1761 ' W	75° 40.7867 ' N	609	222	
ARA10C-St 06		169° 44.1624 ' W	75° 40.8155 ' N	606	-	Gas hydrate
ARA10C-St 07		169° 44.6306 ' W	75° 41.1831 ' N	627	164	
ARA10C-St 08	East Siberia Sea	168° 50.1753 ' E	73° 41.7522 ' N	43	67	
ARA10C-St 09		168° 50.1753 ' E	73° 56.2577 ' N	48	40	
ARA10C-St 10		169° 49.1415 ' E	74° 05.2578 ' N	49	43	
ARA10C-St 11		170° 40.8649 ' E	74° 24.5348 ' N	59	43	
ARA10C-St 12		171° 50.0334 ' E	74° 41.4787 ' N	65	43	
ARA10C-St 14		179° 58.8750 ' E	77° 07.9210 ' N	1351	58	
ARA10C-St 15		176° 19.9687 ' E	75° 48.0242 ' N	370	51	
ARA10C-St 16		174° 17.6180 ' E	75° 18.3124 ' N	201	31	
ARA10C-St 20		167° 55.0994 ' E	74° 28.0286 ' N	55	65	
ARA10C-St 24		171° 22.8464 ' E	73° 47.3741 ' N	45	64	
ARA10C-St 41		176° 20.1470 ' E	75° 07.7878 ' N	203	32	

*-: disturbed by gas hydrate.

2. 해수 및 공극수

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 표층 해수에서 저층 해수까지 염도, 온도, 엽록소 형광성 및 용존 산소를 측정할 수 있고, 24개의 10L Niskin Bottle이 구비되어 심도별로 해수를 채취할 수 있는 쇠빙선 아라운의 CTD/Rosette System (SeaBird Electronics, SBE 911 plus)을 이용하여 연구 지역의 해수를 채취하였다. ARA09C Expedition 기간 동안에는 아라운 마운드의 두 정점 (ARA09C-St 04, ARA09C-St 08)에서 총 12개의 해수 시료를, 폭 마크 구조한 정점 (ARA09C-St 01)에서 총 6개의 해수 시료를, 동시베리아 세 정점 (ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, ARA09C-St 34)에서 총 11개의 해수 시료를 채취하였다. ARA10C Expedition 기간 동안에는 동시베리아 여섯 정점 (ARA10C-St 08, ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16)에서 총 28개의 해수 시료를 채취하였다.

퇴적물에 함유된 공극수는 Rhizon (Rhizonsphere Research Products, Netherlands)을 이용하여 퇴적물 코어 채취후 쇠빙선 아라운 선상에서 즉시 추출하거나, 코어 절개 후 실험실에서 추출하였다 (Fig. 9). ARA09C Expedition의 공극수 채취 간격은 중력 코어러로 채취한 퇴적물 코어의 경우 20 cm에서 80 cm 간격으로, 멀티 코어러로 채취한 퇴적물 코어는 2 cm에서 10 cm 간격으로 채취하였다. ARA10C Expedition의 공극수 채취 간격은 중력 코어러로 채취한 퇴적물 코어의 경우 20 cm에서 40 cm 간격으로, 멀티 코어러로 채취한 퇴적물 코어는 2 cm에서 13 cm 간격으로 채취하였다. 퇴적물 코어에서 Rhizon으로 공극수를 추출하는 속도가 매우 느리기 때문에 쇠빙선 아라운 선상 실험실에서 실온으로 약 8시간에서 12시간 동안 공극수를 추출하였다. Rhizon에서 추출한 공극수는 염산 (HCl)으로 미리 세척한 24 ml 주사기를 이용하여 0.2 μm 의 syringe 필터 (polytetrafluoroethylene filter)로 여과하였다. 채취한 공극수의 총 부피는 대부분 10 ml에서 20 ml이다.



Figure 9. Pore fluid extraction by Rhizon during the ARA08C Expedition.

ARA09C Expedition 기간 동안 총 115개의 공극수 시료를 채취하였다. 아라운 마운드, 폭 마크 구조를 포함한 척치해 열 한 정점에서 총 87 개의 공극수 시료를, 동시베리아해 세 정점에서 총 29개의 공극수 시료를 채취하였다. ARA10C Expedition 기간 동안 총 80개의 공극수를 시료를 채취하였다. 척치해 두 정점에서 총 14 개의 공극수 시료를, 동시베리아해 열 한 정점에서 총 66개의 공극수 시료를 채취하였다.

선상 분석 (salinity, Cl^- , alkalinity)과 승선 후 분석 (주요 음이온, 주요 양이온 및 미량원소, 산소/수소 동위원소 ($\delta^{18}O/\delta D$), 용존 무기탄소 탄소 동위원소 ($\delta^{13}C_{DIC}$), 스트론튬 동위원소 ($^{87}Sr/^{86}Sr$))을 위해 채빙선 아라운 선상에서 각 분석 항목에 따라 Table 3처럼 채취한 해수와 공극수 시료를 전처리, 분배 및 보관하였다.

Table 3. Seawater and pore fluid sampling, pre-treatment, and storage for the onboard and postcruise analyses.

Analysis item	Bottle	Pre-treatment	Storage
Onboard analyses/anion	5 ml cryogenic vial	-	Refrigerator (4 °C)
Cation/unconventional isotope	5 ml cryogenic vial	Add 20 μl pure HNO_3	
$\delta^{18}O/\delta D$	2 ml glass vials	-	
$\delta^{13}C_{DIC}$	2 ml glass vials	Add 50 μl $HgCl_2$	
DOC	8 ml HDPB	-	Freezer
Cation/anion (Kitami)	15 ml plastic bottle	-	Refrigerator (4 °C)
$\delta^{18}O/\delta D$ (Kitami)	2 ml glass vials	-	

* - : no pre-treatment

선상 분석 및 주요 음이온 시료 분석용 해수와 공극수 시료는 염산으로 미리 세척한 5 ml cryogenic vial에 특별한 전처리 없이 시료를 분배하였고, 주요 양이온 및 미량 원소와 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 분석용 해수와 공극수 시료는 미리 세척한 5 ml cryogenic vial에 공극수 시료를 분배한 후 20 μl 초고순도 질산 (HNO_3)을

첨가하였다. $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 분석용 해수와 공극수 시료는 2 ml 유리병 (septum screw-lid glass vials)에 전처리 없이 시료를 분배하였고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 분석용 해수와 공극수 시료는 2 ml 유리병에 시료 분배 후 50 μl 염화수은 (HgCl_2)을 첨가하였다. 세종대의 용존 유기물 (dissolved organic matter, DOM) 특성 연구를 위해 해수 5 ml와 추출한 1 ml에서 5 ml 공극수를 고밀도 플라스틱 (High Density Polyethylene Bottle, HDPB) 용기에 전처리 없이 분배하였다. ARA09C Expedition에서는 일본 Kitami Institute of Technology의 이온크로마토그래피 (Ion Chromatography, IC)를 이용한 공극수의 주요 양이온 및 음이온 분석과 산소 및 수소 동위원소 분석 연구를 위해 Kitami Institute of Technology에서 준비한 15 ml 플라스틱 용기와 2 ml 유리병 (septum screw-lid glass vials)에 채취한 공극수를 전처리 없이 분배하였다. 전처리를 완료한 모든 해수 및 공극수 시료는 선상 분석 및 승선 후 분석 항목에 따라 쇠빙선 아라온에서 4 °C로 냉장 보관하거나 냉동 보관하여 실험실로 운반하였다 (Table 3).

3. 공기층 (HS) 및 공극 가스 (VG)

퇴적물내 함유된 공기층 (headspace, HS) 가스 분석을 위하여 쇠빙선 아라온 선상에서 퇴적물 코어 채취후 절단된 1~1.5 m 코어 섹션의 하단에서 HS 가스 분석용 시료를 채취하였다. HS 가스 분석용 시료 채취 방법은 앞부분을 제거한 5 ml 주사기를 이용하여 코어 섹션의 하단에서 3 ml 코어 퇴적물 시료를 30 ml serum 유리병 (glass vial)에 채취하였다. 퇴적물 시료 채취 후 포화된 고농도의 2 ml NaCl 용액을 유리병에 첨가하여 capper를 이용하여 butyl rubber septum과 알루미늄 캡으로 밀봉하였다 (Pimmel and Claypool, 2001).

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 각 코어에서 채취한 HS 가스 시료 심도는 Table 4와 같다. ARA09C Expedition에서는 척치해 세 정점 (ARA09C-St 01, ARA09C-St 14, ARA09C-St 19)에서 총 6점의 HS 가스 시료를, 동시베리아해 세 정점 (ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, ARA09C-St 34)에서 총 3개의 HS 가스 시료를 채취하였다. ARA10C Expedition에서는 척치해 세 정점 (ARA10C-St 05, ARA10C-St 06, ARA10C-St 07)에서 총 14개의 HS 가스 시료를, 동시베리아해 다섯 정점 (ARA10C-St 08, ARA10C-St 10, ARA10C-St 12,

ARA10C-St 20, ARA10C-St 24)에서 총 15개의 HS 가스 시료를 채취하였다.

Table 4. Information of HS gas sample in each site from the ARA09C Expedition and ARA10C Expedition (mbsf : meter below seafloor).

Expedition	Site	Sample No	Depth (mbsf)	
ARA09C	ARA09C-St 01	1	4.37	
		2	2.88	
	ARA09C-St 14	1	0.20	
		2	0.50	
		3	0.80	
	ARA09C-St 19	1	4.80	
	ARA09C-St 25	1	1.90	
	ARA09C-St 31	1	1.45	
ARA09C-St 34	1	0.40		
ARA10C	ARA10C-St 05	1	2.15	
		2	1.80	
		3	1.65	
		4	1.30	
		5	0.94	
		6	0.40	
	ARA10C-St 06	1	4.50	
		2	2.20	
		3	0.75	
		ARA10C-St 07	1	1.35
			2	1.15
	3		0.90	
	4		0.40	
	ARA10C-St 08	5	0.10	
		1	0.37	
		2	0.105	
	ARA10C-St 10	3	0.015	
		1	0.36	
		2	0.19	
	ARA10C-St 12	3	0.015	
		1	0.335	
		2	0.205	
	ARA10C-St 20	3	0.015	
		1	0.22	
		2	0.12	
	ARA10C-St 24	3	0.03	
		1	0.52	
2		0.29		
		3	0.03	

ARA09C Expedition에서는 Kitami Institute of Technology가 아라온 마운드 지역에서 채취한 HS 가스 및 공극 (void) 가스에 대해 시료 채취 및 분석을 실시하였다. Kitami Institute of Technology는 0.2 m에서 1.5 m의 일정한 간격으로 앞부분을 절단한 5 ml 주사기를 이용하여 10 ml의 퇴적물을 25 ml 유리병에 HS 가스 분석을 위해 채취하였다. 이후 9.7 ml의 포화 염수와 0.3 ml의 50% 염화 벤잘코늄 (benzalkonium chloride) 용액을 유리병에 첨가하였고, capper를 이용하여 butyl rubber septum과 알루미늄 캡으로 밀봉하였다. VG 시료는 퇴적물 코어 채취 후 코어 사이에 공극이 존재하는 코어 라이너를 구간에 대하여 자체 제작한 도구를 이용하여 구멍을 천공하여 60 ml 주사기로 가스를 채취하였다. 채취한 VG 시료는 포화 NaCl 용액으로 채워진 60 ml serum 유리병에 옮겨 보관하였다.

쇄빙선 아라온에서 모든 전처리를 완료한 HS 및 VG 시료는 쇄빙선 아라온에서 4 °C로 냉장 보관하여 실험실로 운반하였다.

4. 가스 하이드레이트 해리 유체 및 가스 (BG)

ARA09C Expedition 기간 동안 발견된 가스 하이드레이트와 결합한 유체 성분 분석을 위해 아래와 같은 실험 절차에 의해 가스 하이드레이트 시료를 쇄빙선 아라온 선상 실험실에서 실온으로 해리시켰다.

- 깨끗한 스페츨라 (spatula)로 퇴적물 등에 의한 오염 가능성이 있는 가스 하이드레이트 표면 제거
- 증류수로 세척한 20 ml 비커에 전처리한 가스 하이드레이트 넣기
- 실온에서 가스 하이드레이트 해리

ARA09C Expedition 기간 동안 두 정점 (ARA09C-St 06, ARA09C-St 16)에서 총 6개의 해리된 가스 하이드레이트 유체를 채취하였다. 해리된 가스 하이드레이트 유체는 염산으로 미리 세척한 주사기를 이용하여 0.2 μm 의 syringe 필터로 여과한 후, 공극수와 동일한 방법으로 분석 항목에 따라 전처리, 분배 및 보관하였다 (Table 3). 해리된 일부 가스 하이드레이트 유체 시료는 공극수와 동일하게 Kitami Institute of Technology와의 공동 연구를 위해 분배하였다.

해리된 가스 하이드레이트 가스 (dissociated hydrate gas, BG) 시료 채취는

ARA09C Expedition 기간 동안에는 선상에서 Kitami Institute of Technology에 의해 실시되었고, ARA09C Expedition을 완료한 후 울산과학기술원 (Ulsan National Institute of Science and Technology, UNIST)에서 실시하였다. ARA09C Expedition 기간 동안에는 가스 하이드레이트를 발견한 두 정점 (ARA09C-St 06, ARA09C-St 16)에서 BG 시료를 채취하였다. 선상에서는 가스 하이드레이트와 결합한 유체 성분 분석을 위해 사용한 시료 채취 방법과 동일한 방법으로 퇴적물에 의한 BG 시료의 오염을 최소화하기 위해 채취한 가스 하이드레이트 표면에 부착된 퇴적물을 조심스럽게 제거한 후, 가스 하이드레이트 시료를 일 방향 밸브 (one-way valve)가 연결된 60 ml 주사기에 넣어 가스 하이드레이트를 실온에서 해리시켰다. 채취한 BG 시료는 VG 시료 채취와 동일한 방법으로 과포화된 NaCl로 채워진 60 ml serum 유리병에 채취하였다. 울산과학기술원에서 ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 가스 하이드레이트에 대한 결정 구조 실험을 위해 분말화시킨 후, 잔류한 일부 가스 하이드레이트 시료를 ARA09C Expedition 선상에서 BG 시료를 채취한 동일한 방법으로 실험실에서 BG 시료를 채취하였다. 척치해 아래 마운드의 두 정점 (ARA09C-St 06, ARA09C-St 16)에서 채취한 가스 하이드레이트를 울산과학기술원에서 해리하였다.

ARA10C Expedition에서 ARA10C-St 06에서 채취한 세 개의 가스 하이드레이트 시료에 대해 선상에서 BG 시료를 채취하였다. BG 시료 채취 방법은 ARA09C Expedition에서 사용한 동일한 방법을 이용하였다.

이번 보고서에서는 ARA09C Expedition 기간 동안 Kitami Institute of Technology에서 채취한 HS, VG, BG 시료들의 가스 지화학 성분 및 동위원소 분석 방법 및 결과도 제 3절과 제 4절에서 기술하였다.

제 3 절 분석 방법

1. 해수 및 공극수 선상 분석

CTD/Rosette System 으로 채취한 해수와 Rhizon 을 이용하여 추출한 공극수중 선상 분석 및 음이온 분석 시료를 이용하여 염도 (salinity)와 염소이온 (Cl⁻)을 ARA09C Expedition 과 ARA10C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아래 선상에서 분석하였다. Salinity 는 Fisher 사의 휴대용 염도 reflectometer 를 이용하여 측정하였

다. 해수 및 공극수내 Cl^- 농도는 ODP Technical Note 15 (Gieskes et al., 1991)의 분석 방법을 이용하여, 0.1 M 질산은 (AgNO_3)을 이용한 모르 적정방법 (Mohr titration)으로 분석하였다. Alkalinity는 0.02 M HCl을 이용한 적정 방법을 사용하여 분석하였다

측정된 salinity는 IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) 해수 (34.994‰)를 이용하여 보정하였다. Alkalinity와 Cl^- 농도 분석 시 IAPSO 해수를 표준물질 (standard)로 사용하였고, IAPSO 해수를 반복 분석하여 측정된 alkalinity와 Cl^- 농도의 재현성 (reproductivity)은 각각 $< 2\%$ 와 $< 0.5\%$ 이다.

2. 해수 및 공극수 승선 후 분석

해수와 공극수내 황산염 이온 (SO_4^{2-})은 한국기초과학지원연구원 (Korea Basic Science Institute, KBSI)의 이온 크로마토그래피 (Ion Chromatography, IC) ICS-1100 (Dionex)으로 분석하였다.

해수와 공극수내 양이온은 KBSI의 유도결합 플라즈마 원자발광분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)로 분석하였다. 표준물질로는 SLRS-5와 TMDW를 사용하였고, 표준물질의 반복 분석에 의해 측정된 분석 재현성은 $< \pm 5\%$ 이내이다.

해수와 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 분석은 Beta Analytic Inc. (USA)의 안정동위원소 질량분석기 (Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS)를 이용하였다. 수소와 산소의 동위원소 비 분석 재현성은 각각 $< \pm 1\%$ 와 $< \pm 0.1\%$ 이다.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 분석은 Torres et al. (2005)이 사용한 분석 방법에 의해 미국 오레곤 주립대 (Oregon State University)의 Gas-Bench II를 이용한 Finnigan DELTA-Plus Mass Spectrometer를 이용하여 분석하였다. 다양한 표준물질 (CaCO_3 , NaHCO_3 , 등)의 반복 분석에 의해 측정된 분석 정확성 및 재현성은 각각 $< \pm 0.15\%$ 와 $< \pm 0.07\%$ 이다.

분석한 해수와 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$, δD 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 동위원소 비는 아래와 같은 식 (Eq. 1)에 의해 계산된 값으로 표시하였다.

$$\delta (\%) = (\text{R}_{\text{sample}} - \text{R}_{\text{standard}}) / \text{R}_{\text{standard}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

R: 시료 및 표준물질의 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $\text{D}/^1\text{H}$ 와 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비.

동위원소 비 계산시 표준물질로는 산소 및 수소의 경우 V-SMOW, 탄소의 경우 V-PDB를 이용하였다.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 분석을 위해서 Sr-Spec column을 이용한 Sr 분리를 KBSI의 청정 실험실에서 실시하였다. 분리된 Sr는 KBSI의 Neptune MC-ICP-MS (multi-collector inductively-coupled plasma-mass spectrometer; Thermo Finnigan, Bremen, Germany)를 이용하여 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 를 측정하였다. 분석한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 비 0.1194로 정규화하였고, 표준물질 NBS 987의 반복 분석에 의한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.71025 ± 0.00002 ($2\sigma_{\text{mean}}$, $n = 24$)이다.

3. 가스 성분 및 동위원소 분석

퇴적물에 함유된 HS 가스의 탄화수소 (hydrocarbon) 성분과 농도 및 이산화탄소 농도 (CO_2)를 분석하기 위하여 ODP Technical Note 30 (Pimmel and Claypool, 2001)의 HS 가스 분석 방법에 따라 한국지질자원연구원 실험실에서 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 로 30분간 가열하여 퇴적물내 가스를 추출하였다. 추출한 HS 가스 1 ml를 유리 실린지에 채취하여 한국지질자원연구원이 보유한 Agilent Technologies의 7890A GC을 이용하여, HS 가스내 탄화수소 가스 성분과 농도 분석을 실시하였다. HS 가스내 탄화수소 가스의 성분 분리를 위해서 모세관 칼럼 (plot fused silica column : 길이 50 m, 내경 0.32 mm, 필름 두께 $0.5\ \mu\text{m}$)을 사용하였고 검출기로서는 FID (Flame Ionization Detector)를 이용하였다. 탄화수소 가스 분석시 GC의 주입구 온도는 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 로, 검출기 온도는 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정시켰고, 오븐의 온도는 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 로 5분간 유지시킨 후 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 상승시켰다. 분석시 GC내 운반 가스는 99.9995%의 고순도 헬륨을 사용하였다. 메탄 (CH_4) 가스의 정량 분석을 위해 Table 5처럼 0 ppm, 100 ppm, 1,000 ppm, 1%, 10 %와 99%의 CH_4 표준가스를 이용하였고, 에탄 (C_2H_6), 프로판 (C_3H_8), 부탄 (C_4H_{10}), 펜탄 (C_5H_{12}), 헥산 (C_6H_{14})의 정량 분석을 위해 10 ppm, 100 ppm과 1,000 ppm의 표준가스를 사용하였다.

HS 가스내 포함된 CO_2 의 농도 분석은 추출한 HS 가스 1 ml를 유리 실린지에 채취하여 한국지질자원연구원이 보유한 Agilent Technologies의 7890A GC을 이용하여 분석하였다. CO_2 농도 분석을 위해 packed column을 사용하여 가스 성분을 분

리하였고, 검출기로는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. CO₂ 분석에 사용된 조건은 탄화수소 분석 조건과 동일하였고 표준물질로는 Table 5처럼 100 ppm, 1,000 ppm, 1%, 10%, 90% 이산화탄소 표준가스를 이용하였다.

Table 5. Standard gas concentration for gas analyses.

Analysis item	Concentration
CH ₄	10 ppm, 100 ppm, 1,000 ppm, 1 %, 10 %, 99 %
C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	10 ppm, 100 ppm, 1,000 ppm
CO ₂	100 ppm, 1,000 ppm, 1 %, 10 %

VG 및 BG의 탄화수소 성분 및 농도와 CO₂ 농도 분석은 HS 가스 분석과 동일한 방법을 이용하여, 한국지질자원연구원이 보유한 Agilent Technologies의 7890A GC 을 이용하여 실시하였다.

Kitami Institute of Technology의 ARA09C Expedition에서 채취한 HS, VG 및 BG의 가스 성분 분석 및 동위원소 분석 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$) 방법은 Kim et al. (2020)에 자세히 기술되어 있고, 간략히 설명하면 다음과 같다. CO₂와 높은 CH₄ (> 0.1%) 농도 시료들은 Kitami Institute of Technology의 Shimadzu GC-2014로 분석하였다. 가스 성분들은 packed column (Shimadzu Sunpak-S, 길이 2 m 및 ID 3 mm)으로 분리하였고 검출기로는 TCD를 사용하였다. 낮은 농도 (< 0.1%)의 탄화수소 (C₁ - C₅) 성분 및 농도는 검출기로 FID를 이용하여 분석하였다. 반복된 표준가스 분석의 재현성은 각 가스 성분에 대해 1.2% 미만이다. 탄화수소의 탄소 ($\delta^{13}\text{C}$) 및 수소 (δD)와 이산화탄소의 탄소 동위원소 비는 Trace GC Ultra (Thermo Fisher Scientific)와 결합한 연속 흐름 동위원소 비율 질량 분석기 (CF-IRMS, DELTA V, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)로 분석하였다. 가스 동위원소 비 분석을 위한 GC에는 Carboxen-1006 PLOT capillary column (길이 30 m, ID 0.32 mm, 필름 두께 15 μm , Sigma-Aldrich, USA)을 이용하였다. CH₄ 농도가 낮은 시료의 경우 Carboxen-1010 PLOT capillary column (길이 30 m, ID 0.3 mm, 필름 두께 15 μm , Sigma-Aldrich)을 이용하여 가스 동위원

소 비를 분석하였다. 분석한 가스의 탄소 및 수소 동위원소 값은 Eq. 1을 이용하여 각각 V-PDB 및 V-SMOW에 대한 δ (%)로 표시하였다. 가스 동위원소 비의 재현성은 $\delta^{13}\text{C}$ 의 경우 $< \pm 0.3\%$ 이고 δD 의 경우 $< 2.0\%$ 이다.

ARA10C Expedition에서 채취한 HS, VG 및 BG의 가스 동위원소 분석은 ARA09C Expedition의 HS, VG 및 BG의 가스 동위원소 분석을 실시한 Kitami Institute of Technology에서 동일한 분석 방법을 이용하여 실시하였다.

이번 보고서에서는 Kitami Institute of Technology에서 ARA09C Expedition 기간 동안 채취하여 분석한 HS, VG, BG 시료들의 가스 지화학 성분 및 동위원소 분석 결과도 이용하였다.

제 4 절 분석 결과

1. 해수 및 공극수

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 해수와 공극수의 특성에 대한 시료 분석 결과 및 해석은 채취한 시료 지역에 따라 척치해와 동시베리아해로 분리하여 기술하였다. 또한 척치해 해수와 공극수의 특성은 시료 채취 지역의 지구 물리 탄성과 특성에 따라 아라운 마운드, 폭 마크와 배경 (reference) 구조로 세분하여 기술하였다.

가. 척치해 해수 및 공극수

(1) 아라운 마운드

ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드의 두 정점 (ARA09C-St 04와 ARA09C-St 08)에서 해수를 채취하였고, ARA10C Expedition 기간 동안에는 아라운 마운드에서 해수를 채취하지 않았다. ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드의 일곱 정점에서 총 64개의 공극수와 6개의 해리된 가스 하이드레이트 유체를 채취하였고, ARA10C Expedition 기간 동안에는 아라운 마운드의 두 정점에서 총 14개의 공극수를 채취하였다. 아라운 마운드에서 공극수를 채취한 정점들중 타 정점들에 비해 수심이 깊은 심도 813 m인 정점 ARA09C-St 08을 이번 연구에서 아라운 마운드내 배경 (reference) 정점으로 활용하였다.

(가) Salinity와 Cl^-

ARA09C Expedition 기간 동안 선상에서 분석한 해수의 salinity와 Cl^- 농도는 정점 ARA09C-St 04에서는 각각 26.5‰에서 35.0‰과 432 mM에서 563 mM의 범위를, 정점 ARA09C-St 08에서는 각각 28.4‰에서 35.0‰과 412 mM에서 563 mM의 범위를 보이며 변화한다 (Fig. 10). 두 정점에서 분석한 해수의 심도에 따른 salinity 및 Cl^- 농도 변화를 살펴보면, 표층 해수에서 salinity 및 Cl^- 농도가 최솟값을 갖고, 심도 300 m까지 채취한 해수의 salinity 및 Cl^- 농도는 해수의 채취 심도가 깊어질수록 증가한다. 심도 300 m보다 깊은 심도에서 채취한 해수의 salinity 및 Cl^- 농도는 심도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는다 (Fig. 10). ARA09C Expedition

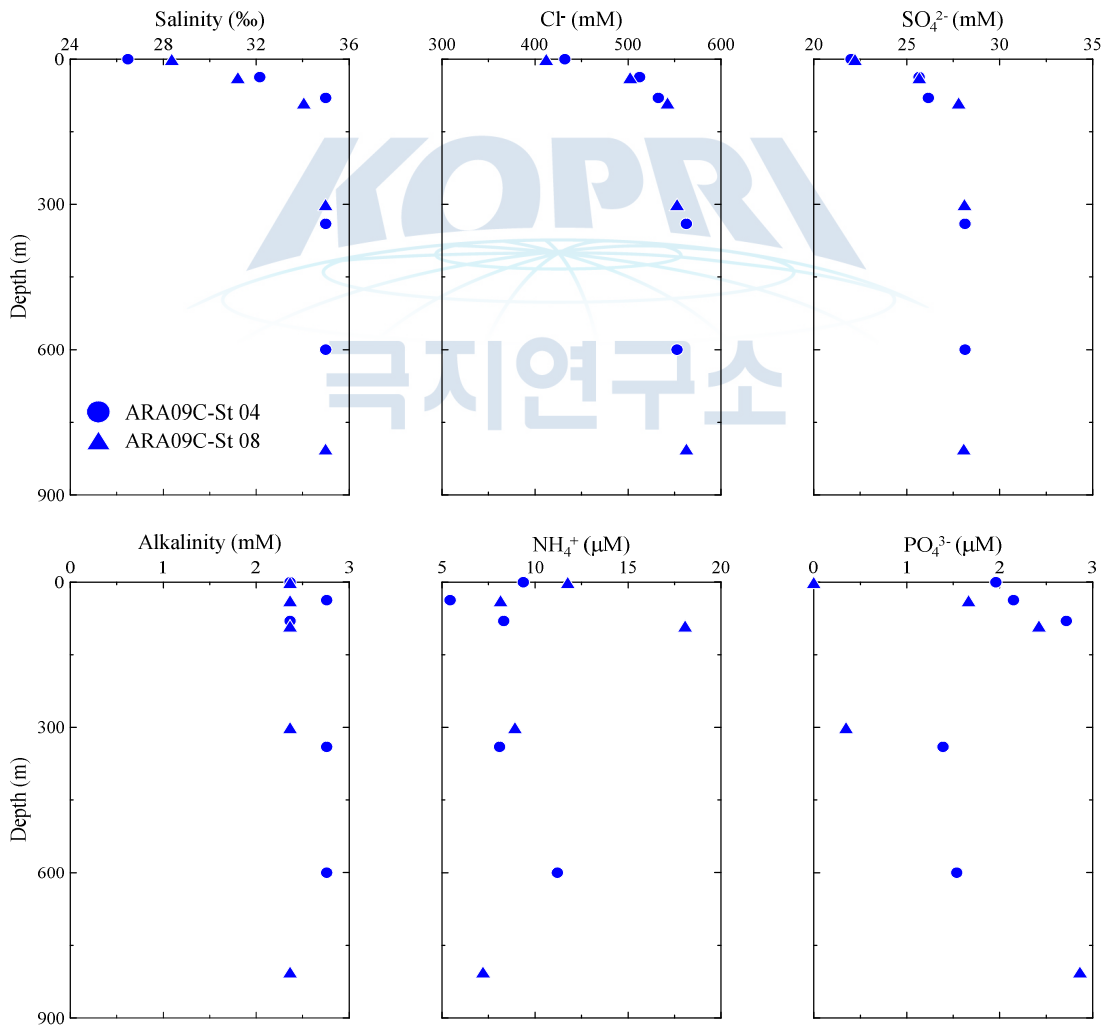


Figure 10. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the seawater from Site ARA09C-St 04 and ARA09C-St 08.

기간 동안 척치해에서 많은 해빙 (sea ice)을 관찰하였다 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019). 관찰된 해빙은 일반 해수에 비해 담수처럼 매우 낮은 salinity 및 Cl^- 농도를 갖고 있다. 따라서 척치해에서 관찰한 해빙이 녹으면서 방출하는 유체는 일반적인 해수보다 낮은 salinity 및 Cl^- 농도를 갖기 때문에, 해빙 분포가 높은 표층 해수에서는 다른 심도에서 채취한 해수보다 낮은 salinity 및 Cl^- 농도를 갖는다. 채취한 해수의 심도가 깊어질수록 표층 해빙이 용융된 유체 영향이 점점 약해지기 때문에 해수의 salinity 및 Cl^- 농도는 해수 채취 심도가 깊어질수록 증가한다.

ARA09C Expedition 기간 동안 선상에서 분석한 공극수의 salinity 및 Cl^- 농도는 크게 두 그룹으로 나눌 수 있다. 첫 번째 그룹은 정점 ARA09C-St 04, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, ARA09C-St 12와 ARA09C-St 14에서 채취한 공극수 시료들로서, salinity 및 Cl^- 농도가 각각 32‰에서 35‰과 552 mM에서 572 mM의 범위를 보이며, 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 salinity 및 Cl^- 농도 값을 갖는다 (Fig. 11). 분석한 salinity 및 Cl^- 결과는 이 정점들에서 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서 가스 하이드레이트가 부존하지 않음을 지시한다.

두 번째 그룹은 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 채취한 공극수 시료들로, 일부 공극수 시료들은 주변 해수 (salinity : 35‰, Cl^- 농도 : 553 mM)에 비해 매우 낮은 salinity 및 Cl^- 농도를 갖는다 (Fig. 11). 두 정점에서는 ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 선상에서 발견하였다 (Fig. 12). 가스 하이드레이트는 저온 고압 하 가스 하이드레이트 안전 영역 내에서 물 분자 내에 가스를 함유하고 있는 얼음과 유사한 물질이다 (Sloan, 1998). 가스 하이드레이트가 온도 및 압력 변화에 의해 해리가 일어나면 가스 하이드레이트를 포함한 퇴적물 구간의 공극수내 salinity 및 Cl^- 농도는 가스 하이드레이트를 포함하고 있지 않은 퇴적물 구간의 공극수에 비하여 가스 하이드레이트 형상에 따라 비이상적으로 증가하거나 감소한다 (Hesse, 2003; Kim et al., 2013). 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 발견한 가스 하이드레이트는 vein filling 또는 disseminated 가스 하이드레이트 형상을 갖는다. 쇄빙선 아라운 선상에서 채취한 가스 하이드레이트를 해리시켜 분석한 유체의 salinity 및 Cl^- 농도는 Table 6과 같다.

해리시킨 가스 하이드레이트 유체내 분석한 salinity 및 Cl^- 농도는 각각 0.2‰에서 0.5‰과 60 mM에서 80 mM의 범위를 가지며, 정점 ARA09C-St 06과 정점

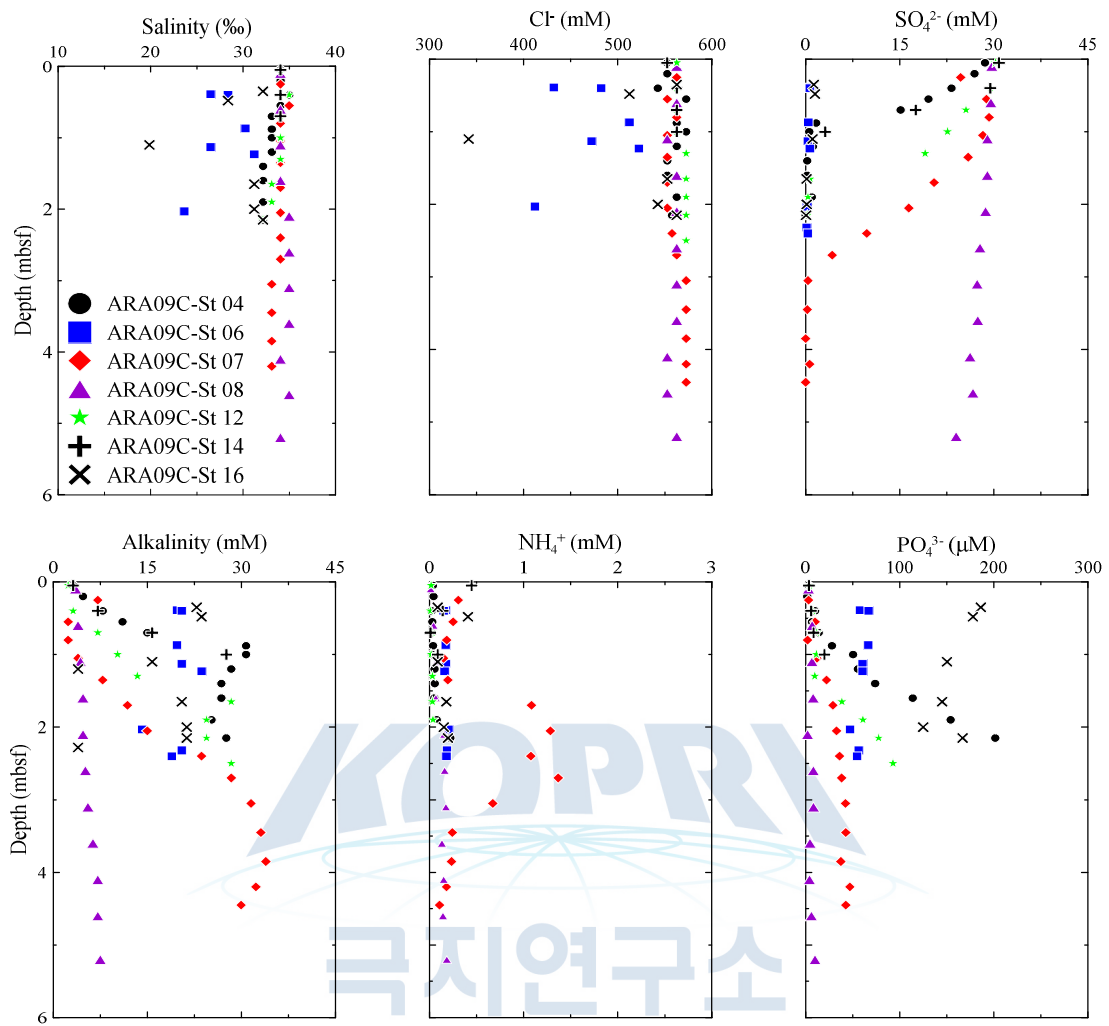


Figure 11. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the pore fluid from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 06, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, ARA09C-St 12, ARA09C-St 14, and ARA09C-St 16.

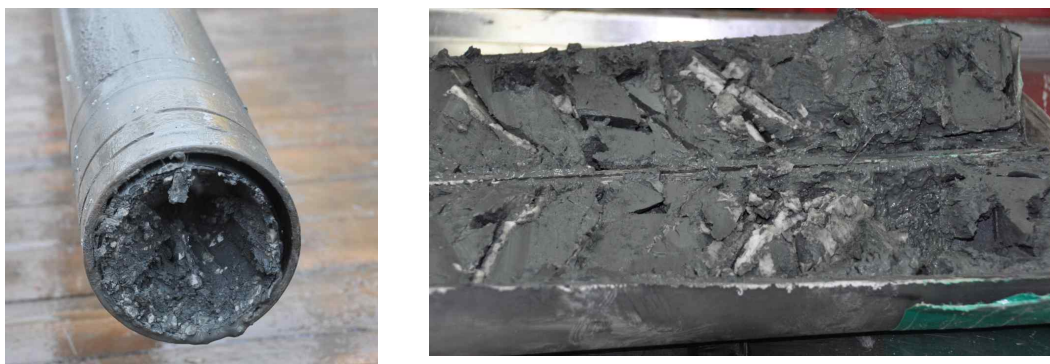


Figure 12. Gas hydrates from ARA09C Expedition.

Table. 6. Salinity and Cl⁻ in the dissociated gas hydrate fluid from the ARA09C Expedition.

Site	Sample	Depth (mbsf)	Salinity (%)	Cl ⁻ (mM)
ARA09C-St 06	GH-1	2.03	0.5	80.4
	GH-2	0.63	0.3	50.2
	GH-3	0.5	0.2	40.2
ARA09C-St 16	GH-4	2.54	0.5	-
	GH-5	2.28	0.5	60.3
	GH-6	1.2	0.5	70.3

-: no measurement.

ARA09C-St 16에서 분석한 모든 공극수 시료들에 비해 salinity 및 Cl⁻ 농도가 매우 낮다 (Table 6). 따라서 두 정점에서 가스 하이드레이트를 포함한 구간내 공극수들이 주변 해수에 비해 낮은 salinity 및 Cl⁻ 농도를 갖는 이유는 가스 하이드레이트 해리에 의해 방출된 담수 유체가 주변 퇴적물 공극수에 영향을 주었기 때문이다. 즉 가스 하이드레이트 생성시 결합한 낮은 salinity 및 Cl⁻ 농도를 갖는 담수 유체가 가스 하이드레이트가 해리하면서 주변 퇴적물에 방출되면서 공극수에 영향을 주었기 때문이다.

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 중력 코어러 정점들중 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 06은 동일한 아라운 마운드 위치에서 채취하였다 (Fig. 5; Table 1). 그러나 두 정점들에서 채취하여 분석한 공극수내 salinity 및 Cl⁻ 농도의 심도에 따른 수직적 변화는 매우 다르게 관찰되었다 (Fig. 5). ARA09C Expedition 기간 동안 두 정점의 가장 큰 차이는 정점 ARA09C-St 06에서는 가스 하이드레이트를 발견하였고 정점 ARA09C-St 04에서는 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 것이다 (Table 1). 따라서 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 06의 공극수 시료들에서 관찰되는 심도에 따른 서로 다른 salinity 및 Cl⁻ 농도의 수직적 변화 양상은 코어내 가스 하이드레이트 존재 유무에 따라 공극수 화학조성이 많은 영향을 받고 있음을 보여주는 증거이다.

ARA10C Expedition 기간 동안 선상에서 분석한 ARA10C-St 05와 ARA10C-St

10의 공극수내 salinity 및 Cl^- 농도는 각각 33‰에서 34‰과 556 mM에서 572 mM의 범위를 보이며, 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 salinity와 Cl^- 농도 값을 갖는다 (Fig. 13). 이러한 결과는 이 정점들에서 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서 가스 하이드레이트가 부존하지 않아 공극수 지화학이 가스 하이드레이트 해리에 의해 영향을 받고 있지 않음을 지시한다. ARA10C Expedition 기간 동안 이 정점들에서는 가스 하이드레이트 시료를 선상에서 확인하지 못한 결과는 이러한 해석을 뒷받침한다.

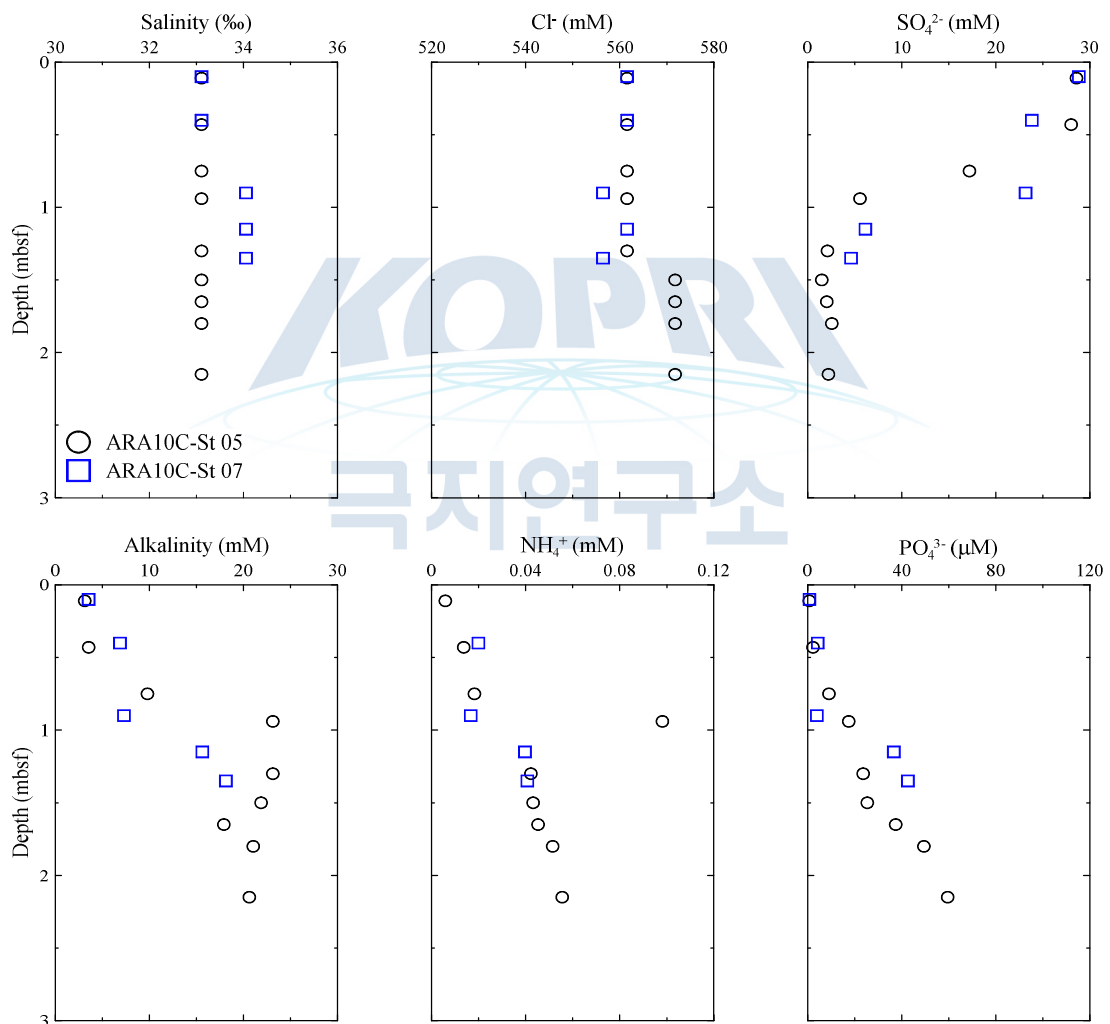


Figure 13. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the pore fluid from Site ARA10C-St 05 and ARA10C-St 07.

나) 가스 하이드레이트 포화도

가스 하이드레이트에 영향을 받지 않은 배경 공극수의 Cl^- 농도 (C_b)와 가스 하이드레이트가 존재하는 퇴적층 구간에서 추출한 공극수내 Cl^- 농도 (C_s)를 이용하여 퇴적물내 공극에 포함되어 있는 가스 하이드레이트 포화도 (S_h)를 Eq. 2를 적용하여 계산할 수 있다 (Matsumoto and Borowski, 2000; Ussler and Paull, 2001; Malinverno et al., 2008; Torres et al., 2008; Bahk et al., 2011; Kim et al., 2013).

$$S_h = [\beta (C_b - C_s)] / [C_s + \beta (C_b - C_s)] \quad (\text{Eq. 2})$$

C_b : 배경 공극수 Cl^- 농도, C_s : 가스 하이드레이트에 의해 영향을 받는 공극수 Cl^- 농도, β : 가스 하이드레이트 해리에 의한 밀도 변화를 보정하는 상수 (1.257; Malinverno et al., 2008; Bahk et al., 2011; Kim et al., 2013).

척치해 아라온 마운드에서 채취한 공극수들중 가스 하이드레이트 해리에 의해 영향을 받지 않은 주변 공극수의 Cl^- 농도를 553 mM로 가정하여 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 가스 하이드레이트 포화도 (S_h)를 Eq. 2에 적용하여 계산하면, 가스 하이드레이트 포화도는 각각 7%에서 26% ($n = 8$; 평균 = 18%) 범위와 2%에서 44% ($n = 3$; 평균 = 18 %) 범위를 갖는다 (Table 7).

Table 7. Calculated gas hydrate saturation (S_h) by Cl^- in the pore fluid from Site ARA09C-St 06 and ARA09C-St 16.

Site	Depth (mbsf)	Cl^- (mM)	S_h (%)
ARA09C-St 06	0.39	432.0	26.0
	0.40	482.3	15.6
	0.87	512.4	9.1
	1.13	472.2	17.7
	1.23	522.5	6.8
	2.03	411.9	30.1
	2.32	462.2	19.8
	2.40	462.2	19.8
ARA09C-St 16	0.48	512.4	9.1
	1.10	341.6	43.8
	2.00	542.6	2.4

다) SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-}

ARA09C Expedition 기간 동안 채취하여 분석한 해수의 SO_4^{2-} 농도는 22.0 mM에서 28.1 mM의 범위를 가지며, Cl^- 농도와 유사한 채취 심도에 따른 수직적인 농도 변화 경향성을 보인다. 이러한 해수내 SO_4^{2-} 농도의 심도에 따른 수직 변화는 척치해 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 표층 해수에 담수를 제공하여, 결과적으로 해수내 용존 물질 농도를 희석하는 영향을 주고 있음을 지시한다 (Fig. 10). 그러나 ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 해수의 alkalinity는 2.4 mM에서 3.4 mM의 범위를, NH_4^+ 농도는 5.4 μM 에서 18.1 μM 의 범위를, PO_4^{3-} 농도는 0 μM 에서 3 μM 의 범위를 갖고, 비교적 채취 심도에 상관없이 일정한 농도를 갖는다 (Fig. 10). 척치해에서 채취한 해수의 alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 농도는 Cl^- 이나 SO_4^{2-} 농도에 비해 표층에 존재하는 해빙이 용융한 담수 유체에 의한 영향이 상대적으로 적음을 지시한다.

수층에서 해저면으로 운반된 유기물들은 해저면에 퇴적된 이후 미생물들에 의해 분해된다. 미생물들의 의해 유기물 분해가 퇴적물 내에서 발생할 때 Figure 14처럼 다양한 전자 수용체 (electron acceptor)를 이용하고, 이용하는 전자 수용체에 따라 퇴적층내 화학 지역 (chemical zone)을 구분할 수 있다. 퇴적물내에서는 구분된 화학 지역에 따라 미생물들은 서로 다른 생지화학 반응 (biogeochemical reaction)을 유발하여 유기물을 분해한다 (Fig. 14). 일반적으로 무산소 (anoxic) 환경의 해양 퇴적환경에서 해저면 하에 퇴적된 유기물들은 Eqs. 3과 4 같은 유기물 황산염 환원 작용 (particular organic carbon sulfate reduction, POSCR)과 CH_4 생성 작용 (ME)에 의해 주로 분해된다 (Claypool and Kaplan, 1974; Berner, 1980; Borowski et al., 1996, 1997; Whiticar, 1999) (Fig. 14).



POSCR과 ME가 전이되는 구간인 황산염-메탄 전이지역 (SMTZ)에서는 미생물들이 SO_4^{2-} 와 CH_4 를 동시에 전자 수용체로 이용하여 Eq. 5와 같은 생지화학 반응에 의해 유기물을 분해하는 메탄 무산소 산화 작용 (AOM)이 일어난다 (Reeburgh, 1976; Hoehler et al., 1994; Borowski et al., 1996, 1997; Hinrichs and Boetius, 2002)

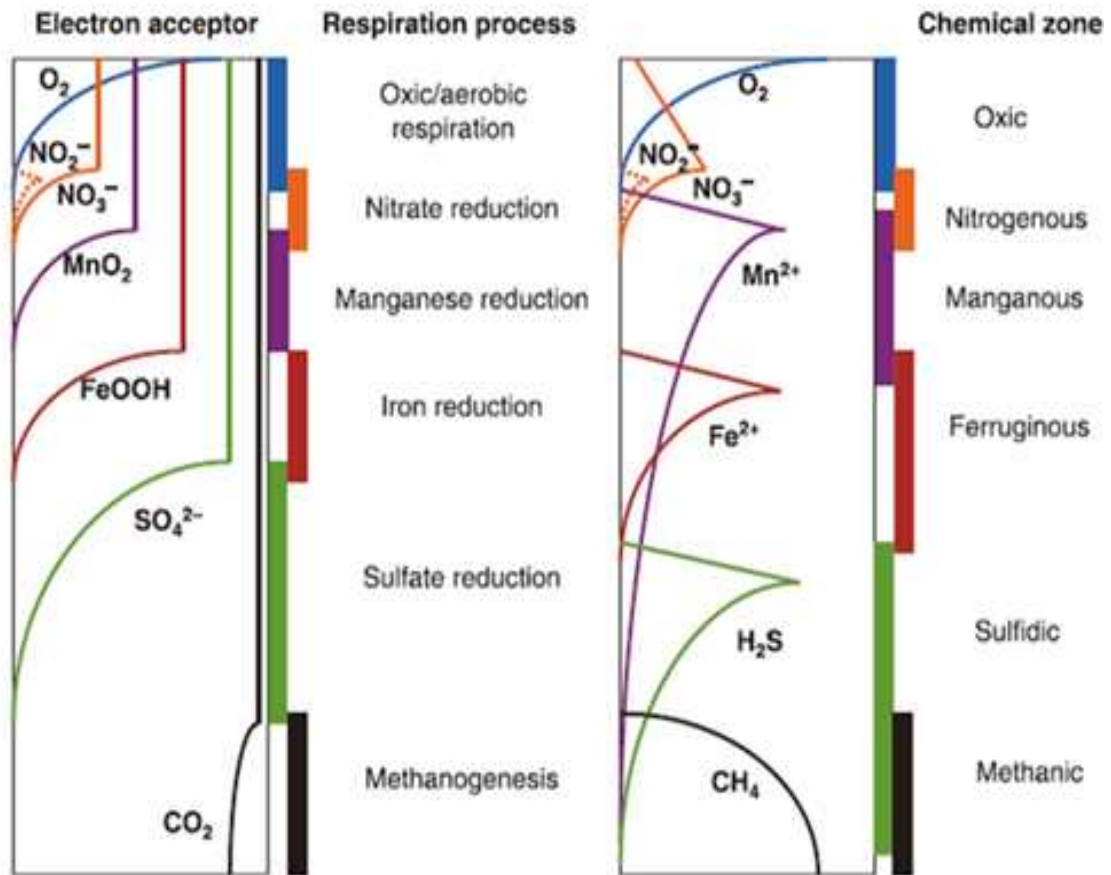
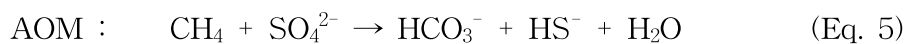


Figure 14. Cartoon representing the depth distribution of common electron acceptors in the environment, the names used to represent the zones where these different electron acceptors are used and chemical zonations (from Canfield and Thamdrup, 2009).

(Fig. 14).



일반적으로 해저면 하 퇴적층에서 발생하는 일련의 미생물들이 참여한 유기물 분해 작용의 부산물로 해저면 표면에서 SMTZ 심도까지 공극수에 용존하는 alkalinity, NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도는 증가한다.

SMTZ 심도는 공극수내 SO_4^{2-} 농도를 분석하여, SO_4^{2-} 농도가 0 mM이 되는 심도를 외삽하여 결정한다 (Borowski et al., 1996, 1997; Kastner et al., 2008; Kim et

al., 2011). ARA09C Expedition 기간 동안 채취하여 분석한 공극수의 심도에 따른 SO_4^{2-} 농도 변화를 이용하여 각 코어들의 SMTZ 심도를 계산하면, ARA09C Expedition 기간 동안 아라온 마운드에 대한 배경 정점으로 이용한 정점 ARA09C-St 08은 채취한 모든 공극수 시료들은 SO_4^{2-} 농도가 24 mM 이상의 높은 농도를 갖는 것으로 분석되었기 때문에 이 정점에서는 SMTZ에 도달하지 못하였다 (Fig. 11). 그러나 가스 하이드레이트를 포함한지 않는 아라온 마운드 정점들에서 채취하여 분석한 공극수내 SO_4^{2-} 농도는 서로 다른 심도에서 0 mM을 갖기 때문에 모든 정점들이 SMTZ에 도달하였다 (Fig. 11). 각 정점의 SMTZ 심도를 분석한 공극수내 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 계산하면, 정점 ARA09C-St 04는 약 1.2 mbsf, 정점 ARA09C-St 07은 약 3.4 mbsf, 정점 ARA09C-St 12는 약 1.6 mbsf 이고 정점 ARA09C-St 14는 약 1.1 mbsf이다. 또한 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12의 분석한 SO_4^{2-} 농도는 심도에 따라 크게 세 가지의 SO_4^{2-} 농도 기울기 변화를 가지는 concave-up 경향성이 관찰되었다 (Fig. 11). 심도에 따른 분석한 SO_4^{2-} 농도 기울기 변화를 자세히 살펴보면, 첫 번째 기울기 변화는 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12의 해저면 표층에서 각각 0.2 mbsf, 1.0 mbsf, 0.4 mbsf 심도 구간에서 관찰되는 것으로, SO_4^{2-} 농도가 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 값을 갖거나 심도가 깊어질수록 약하게 감소한다. 두 번째 기울기 변화는 전기한 각 정점들의 심도 아래에서 SMTZ 심도 구간에서 관찰되는 것으로 공극수 채취 심도가 깊어질수록 직선적으로 SO_4^{2-} 농도가 감소한다. 세 번째 기울기 변화는 각 정점의 SMTZ 하부에서 관찰되며 공극수 채취 심도에 관계없이 SO_4^{2-} 농도가 0 mM의 값을 갖는다. 가스 하이드레이트를 함유하지 않은 아라온 마운드 정점들에서 관찰된 공극수의 채취 심도에 따른 SO_4^{2-} 농도와 유사한 변화는 Northern Congo Fan, Argentine Basin, Arabian Sea, Gulf of Mexico 등과 같은 지역에서 채취하여 분석한 공극수에서도 보고되었다 (Zabel and Schulz, 2001; Hensen et al., 2003; Ussler and Paull, 2008; Nothen and Kasten, 2011; Kasten et al., 2012; Fischer et al., 2013; Wilson et al., 2014). Ussler and Paull (2008)은 Gulf of Mexico에서 관찰된 공극수 채취 심도에 따른 SO_4^{2-} 농도의 concave-up 변화 양상은 하부에서 상부로 이동하는 강한 가스 유동량에 의해 SO_4^{2-} 농도가 non-steady state에 위치하기 때문에 형성되었고 지질시대를 통해 상부로 이동하는 가스 유동량에 따라 SMTZ가 변화하였다고 해석하였다.

따라서 가스 하이드레이트 함유하지 않은 아라운 마운드 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12에서 관찰된 심도에 따른 공극수내 SO_4^{2-} 농도 변화는 이러한 해석의 또 다른 예이다.

ARA10C Expedition 기간 동안 아라운 마운드내 정점 ARA10C-St 05와 ARA10C-St 07에서 채취하여 분석한 모든 공극수내 SO_4^{2-} 농도는 각각 2 mM과 5 mM보다 높다 (Fig. 13). 따라서 이 정점들에서는 분석한 모든 공극수내 SO_4^{2-} 농도만을 고려하였을 때는 SMTZ에 도달하지 못하였다. 그러나 “3. 2. HS와 VG 특성”에서 기술한 바와 같이 이 정점들에서 채취한 HS 가스 분석 결과는 정점 ARA10C-St 07의 1.3 mbsf에서 CH_4 농도가 17,077 ppm vol. 이상이고 ARA10C-St 07의 약 1.2 mbsf에서 CH_4 농도가 7,400 ppm vol. 이상으로 매우 높다. 이와 같은 HS 가스내 높은 CH_4 농도 분석 결과는 두 정점 모두 SMTZ에 도달하였음을 지지하는 직접적인 증거이다. HS 가스 분석 결과 정점 ARA10C-St 05와 ARA10C-St 07이 SMTZ에 도달하였지만 분석한 모든 공극수내 SO_4^{2-} 농도가 2 mM 이상으로 높은 농도를 갖는 원인으로서는 퇴적물 코어 채취시 코어 라이너 유입한 SO_4^{2-} 농도가 28 mM로 높은 해수에 의해 공극수가 오염되었기 때문이다. 이 두 정점에서 분석한 SO_4^{2-} 농도의 심도에 따른 변화 양상은 ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 아라운 마운드의 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12에서 채취하여 분석한 공극수내 SO_4^{2-} 농도의 심도에 따른 변화 양상과 비슷한 concave-up 경향성이 관찰되었다. 따라서 이 두 정점의 심도에 따른 공극수내 SO_4^{2-} 농도 변화 양상은 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 다른 아라운 마운드의 정점들의 공극수내 SO_4^{2-} 농도 변화 특성처럼 하부에서 상부로 이동하는 높은 가스 유동량에 의해 채취한 공극수 심도 내에서 SO_4^{2-} 농도가 non-steady state로 있음을 지시한다.

정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 모든 공극수 시료에서 SO_4^{2-} 농도가 검출되었다 (Fig. 11). 중력 코어를 이용하여 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 퇴적물 코어를 해저면에서 선상으로 회수하는 동안 압력 및 온도 변화가 발생한다. 이러한 압력 및 온도 변화에 의해 코어를 회수하는 동안 두 코어 내에 존재하는 가스 하이드레이트 해리가 코어내 퇴적물내에서 발생하여 퇴적물내 공극수의 Cl^- 와 salinity는 해수보다 낮은 농도를 갖는다. 또한 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 퇴적물 코어를 회수하는 동안 일어난 퇴적물내 가

스 하이드레이트 해리는 회수하는 코어 라이너내 빈 공간을 발생시켜 주변 해수가 코어 라이너 빈 공간으로 유입할 수 있는 조건을 제공한다. 만약 코어내 가스 하이드레이트 해리에 의해 SO_4^{2-} 농도가 28 mM로 높은 해수가 코어 라이너 유입하면 퇴적물내 공극수를 오염시켜 공극수내 SO_4^{2-} 농도를 증가시킨다. 따라서 이러한 전기한 원인들에 의해 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 채취하여 분석한 공극수내 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 두 정점의 정확한 SMTZ 심도를 추정하기 어렵다. 그러나 두 정점의에서 채취한 퇴적물 코어를 현장에서 절개하였을 때, 가스 하이드레이트가 0.5 mbsf부터 관찰되었다. 일반적으로 가스 하이드레이트가 해저면 표면 근처에서 생성하기 위해서는 퇴적물 하부에서 상부로 유입하는 CH_4 양이 매우 높기 때문에 SMTZ는 가스 하이드레이트를 발견한 심도보다 천부 깊이에 존재한다. 따라서 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 SMTZ는 하이드레이트를 발견한 0.5 mbsf보다 천부에 위치할 것으로 추정된다.

공극수에서 측정된 alkalinity의 농도 및 심도에 따른 alkalinity 농도 기울기 변화 역시 SMTZ를 추정하는데 이용할 수 있다. 유기물이 해저면에 퇴적 후 POCSR에 의한 유기물 분해가 해저면 퇴적층에서 일어나면, SO_4^{2-} 는 해저면에서 SMTZ 심도까지 공극수 채취 심도가 깊어질수록 농도가 감소하지만, alkalinity 농도는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 농도가 증가한다. POCSR에 의해 alkalinity가 생성될 때 공극수의 채취 심도에 따라 감소하는 SO_4^{2-} 와 1:2의 비를 가지고 alkalinity 농도가 해저면 표층에서 SMTZ까지 직선적으로 증가한다. 또한 SMTZ 부근에서는 발생하는 AOM에 의해 감소하는 SO_4^{2-} 농도와 증가하는 alkalinity 농도는 1:1의 기울기를 가지면 alkalinity 농도가 증가한다. 반면에 SMTZ 하부에서는 ME가 alkalinity를 생성하지 못하기 때문에 alkalinity 농도는 SMTZ와 비슷하고, SMTZ 하부에서는 공극수 채취 심도에 따른 alkalinity 농도 기울기는 SMTZ 상부 또는 SMTZ에 비해 매우 작다. 따라서 일반적으로 alkalinity 농도는 SMTZ 부근에서 30 mM이고 급격한 기울기 변화가 관찰된다 (Borowski et al., 1996, 1997; Kim et al., 2011; Solomon et al., 2014; Torres et al., 2020).

ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 아라운 마운드에서 채취하여 분석한 공극수의 alkalinity 농도에 대한 각 정점의 심도별 변화를 살펴보면 (Fig. 11), 정점 ARA09C-St 08, 정점 ARA09C-St 14와 ARA10C-St 07의 공극수내 alkalinity 농도는 공극수를 채취한 심도가 깊어질수록 alkalinity 농도

가 점진적으로 증가하여 각 정점의 공극수를 채취한 최하부 심도에서 alkalinity 농도는 각각 8 mM와 28 mM를 갖는다. 반면에 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07과 정점 ARA09C-St 12에서 채취하여 분석한 공극수내 alkalinity 농도는 해저면에서부터 공극수 채취 심도가 깊어질수록 농도가 증가하여 mid-depth maxima 값을 가진 후, 공극수 채취 심도가 깊어질수록 alkalinity 농도는 비교적 일정하거나 약하게 감소하는 경향을 보여준다. 위 세 정점들 (ARA09C-St 04, ARA09C-St 07과 ARA09C-St 12)의 alkalinity 농도 최댓값을 갖는 심도는 각 정점들의 SMTZ 부근으로 각각 1.0 mbsf, 3.85 mbsf, 1.65 mbsf이고, 최대 alkalinity 농도는 각각 31 mM, 34 mM, 29 mM이다. 또한 위 세 정점들에서 심도에 따른 alkalinity 농도의 기울기 변화를 자세히 살펴보면, 세 개의 alkalinity 농도 기울기 변화가 명확히 관찰되었다 (Fig. 11). 첫 번째 alkalinity 농도 기울기는 해저면으로부터 정점 ARA09C-St 04의 경우 0.7 mbsf까지, 정점 ARA09C-St 07의 경우 1.0 mbsf까지, 정점 ARA09C-St 12의 경우 0.4 mbsf까지 관찰된다. 이 구간에서 alkalinity 농도는 공극수의 채취 심도가 깊어질수록 비교적 완만한 기울기를 가지면서 서서히 증가한다. 두 번째 alkalinity 농도 기울기는 정점 ARA09C-St 04 경우 0.7 mbsf에서 1.0 mbsf 구간에서, 정점 ARA09C-St 07의 경우 1.0 mbsf에서 3.85 mbsf 구간에서, 정점 ARA09C-St 12의 경우 0.5 mbsf에서 1.65 mbsf 구간에서 관찰된다. Alkalinity 농도는 이 구간에서 공극수의 채취 심도가 깊어질수록 급격하게 증가하여 두 번째 alkalinity 농도 기울기는 첫 번째 alkalinity 농도 기울기에 비해 매우 급한 기울기를 갖는다. 세 번째 alkalinity 농도 기울기는 정점 ARA09C-St 04의 경우 1.0 mbsf 하부, 정점 ARA09C-St 07의 경우 3.85 mbsf 하부, 정점 ARA09C-St 12의 경우 1.65 mbsf 하부에서 관찰된다. 이 심도 구간에서는 공극수의 채취 심도가 깊어지면서 의미있는 alkalinity 농도 기울기 변화가 관찰되지 않고 전반적으로 공극수의 채취 심도에 상관없이 alkalinity 농도는 일정하거나 약하게 감소한다. ARA010C Expedition 기간 동안 아라온 마운드내 정점 ARA10C-St 05에서 채취한 공극수의 심도에 따른 alkalinity 농도 변화 역시 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07과 정점 ARA09C-St 12의 공극수 채취 심도에 따른 alkalinity 농도 변화와 비슷한 경향성이 관찰되었다 (Fig. 13). 전기한 바와 같이 alkalinity 농도는 POCSR에 의해 유기물 분해가 해저면에서부터 일어나면 SMTZ 부근에서 alkalinity 농도 기울기의 급격한 변화가 관찰되는 것이 일반적인 현상인데, 위 네 정점들에서

는 해저면에서부터 SMTZ까지 두 번의 기울기 변화가 관찰되었고, 심도에 따른 공극수내 alkalinity 농도 변화는 SO_4^{2-} 농도의 심도 변화와 정반대되는 경향성을 보여준다. 따라서 아라온 마운드에서 채취한 공극수의 심도에 따른 alkalinity 농도 변화 역시 SO_4^{2-} 농도의 심도 변화처럼 하부에서 상부로 이동하는 강한 가스 유동량에 의해 non-steady state에 있음을 지시한다.

아라온 마운드의 공극수 시료에서 관찰한 유사한 alkalinity 농도의 심도 변화 양상이 노르웨이 스발바드 지역에서 채취한 공극수에서 관찰되었다 (Hong et al., 2017). Hong et al. (2017)은 이러한 공극수의 심도에 따른 alkalinity 농도 기울기 변화가 지질시대에 따라 하부에서 상부로 이동하는 CH_4 유동량 변화에 기인한다고 해석하였다. 즉, 지질 시대를 통한 해수면 변화 및 해수의 수온 변화에 따라 해저면 퇴적층 내에서 하부에서 상부로 이동하는 CH_4 유동량이 일정한 것이 아니라 지질 시대에 따라 변화하고, 변화하는 CH_4 유동량에 따라 해저면 부근에 일어나는 POCSR 및 AOM의 세기가 각각 변화하여 공극수내 심도에 따른 alkalinity 농도 기울기 변화가 전기한 바와 같이 관찰된다고 보고하였다. 그러므로 척치해 아라온 마운드에서 채취한 공극수 역시 지질시대에 따라 하부에서 상부로 이동하는 CH_4 유동량이 해수면 변화 및 해수 온도 변화에 따라 변화하면서 퇴적층 내에서 일어나는 유기물 분해 작용에도 영향을 주어 Figures 11과 13에서 관찰되는 것처럼 공극수내 alkalinity 농도의 심도에 따른 기울기 변화를 유발하였다.

아라온 마운드에서 가스 하이드레이트를 발견한 정점들에서 채취하여 분석한 공극수들에서는 가스 하이드레이트 해리에 의한 서로 다른 담수 유체 영향으로 심도에 따른 뚜렷한 공극수내 alkalinity 농도 변화 양상이 관찰되지 않았다 (Fig. 11).

공극수내 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 는 퇴적물 내에서 유기물 분해에 의해 생성하기 때문에 퇴적층 내에서 POCSR이나 ME가 일어날 경우 심도에 따라 alkalinity 농도와 유사하게 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도 역시 증가한다. 따라서 SMTZ에 도달한 아라온 마운드 정점의 공극수 시료들이 SMTZ에 도달하지 못한 아라온 마운드 정점의 공극수 시료들에 비해 높은 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도를 갖는 것으로 예측하였다. 그러나 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 공극수 시료내 NH_4^+ 농도는 정점 ARA09C-St 07을 제외하고 SMTZ에 도달하지 못한 정점과 SMTZ에 도달한 정점과의 명확한 차이가 관찰되지 않고 심도에 따른 뚜렷한 농도 변화 양상이 관찰되지 않는다 (Figs. 11과 13). 정점 ARA09C-St 07은 2.7 mbsf에서 공극수내 최대 NH_4^+ 농도를 가진 후 심도가

깊어질수록 NH_4^+ 농도가 감소한다. 반면에 공극수내 PO_4^{3-} 농도는 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12, 정점 ARA10C-St 05 와 ARA10C-St 07에서는 심도가 깊어질수록 전반적으로 농도가 증가하는 양상이 관찰되고, 가스 하이드레이트를 발견한 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서는 공극수 채취 심도에 따른 뚜렷한 공극수내 PO_4^{3-} 농도 변화가 관찰되지 않는다 (Figs. 11과 13). 공극수내 최대 PO_4^{3-} 농도는 정점 ARA09C-St 04에서 200 μM 이다 (Figs. 11과 13).

미생물 작용이 포함된 유기물 분해 작용이 퇴적층 내에서 일어날 때, 부산물로 공극수에 생성되는 용존 탄소 (alkalinity), 암모늄 (NH_4^+), 인 (PO_4^{3-})의 비율은 Redfield ratio에 의해 106 : 16 : 1의 비율을 갖는다 (Kim et al., 2016). 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 공극수의 SMTZ 부근에서 최대 alkalinity 농도는 30 mM을 갖기 때문에, 공극수내 최대 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도는 각각 4.5 mM과 300 μM 으로 예상하였다. 그러나 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 공극수의 최대 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도는 예측한 농도보다 매우 낮은 값을 갖는다 (Figs. 11과 13). 이러한 관찰 결과는 아라온 마운드의 퇴적물 내에서 공극수의 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도를 소비하는 또 다른 지화학 반응이 퇴적층 내에서 일어나고 있음을 지시한다. 그러나 현재 까지 분석한 공극수의 지화학 자료만을 이용하여 아라온 마운드 퇴적층 내에서 일어나는 정확한 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 소비 기작을 규명하기에는 한계가 있다. 정확한 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 소비 기작을 규명하기 위해서는 아라온 마운드의 퇴적물 지화학 분석 연구 및 암상 연구 등의 퇴적물 특성과 관련한 통합 연구가 추후 필요하다.

(라) $\delta^{18}\text{O}$, δD 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

아라온 마운드 정점 ARA09C-St 04의 수심 600 m에서 채취한 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비는 각각 0.28‰과 3.72‰이고, 정점 ARA09C-St 08의 수심 805 m에서 채취한 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비는 각각 0.26‰과 2.64‰이다 (Fig. 15). 두 정점들에서 채취한 해수 시료의 채취 심도는 다르지만 분석한 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비는 비교적 유사하다. $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 분석한 두 정점의 동일 심도에서 채취한 해수 시료들의 분석한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 정점 ARA09C-St 04와 ARA09C-St 08에서 각각 0.26‰과 0.16‰로 측정되었다 (Fig. 15). $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비처럼 해수의 측정된 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비 역시 두 정점에서 비교적 유사한 값을 갖는다.

아래온 마운드 정점 ARA10C-St 05와 정점 ARA10C-St 07에서 채취한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 비는 각각 0.26‰에서 0.68‰의 범위와 -0.07‰에서 0.12‰의 범위를 가지면서 변화하고, 공극수의 δD 비는 각각 1.44‰에서 2.02‰의 범위와 -1.30‰에서 0.66‰의 범위를 가지면서 변화한다 (Fig. 15). 분석한 아래온 마운드 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 전반적으로 아래온 마운드 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비와 비슷하다.

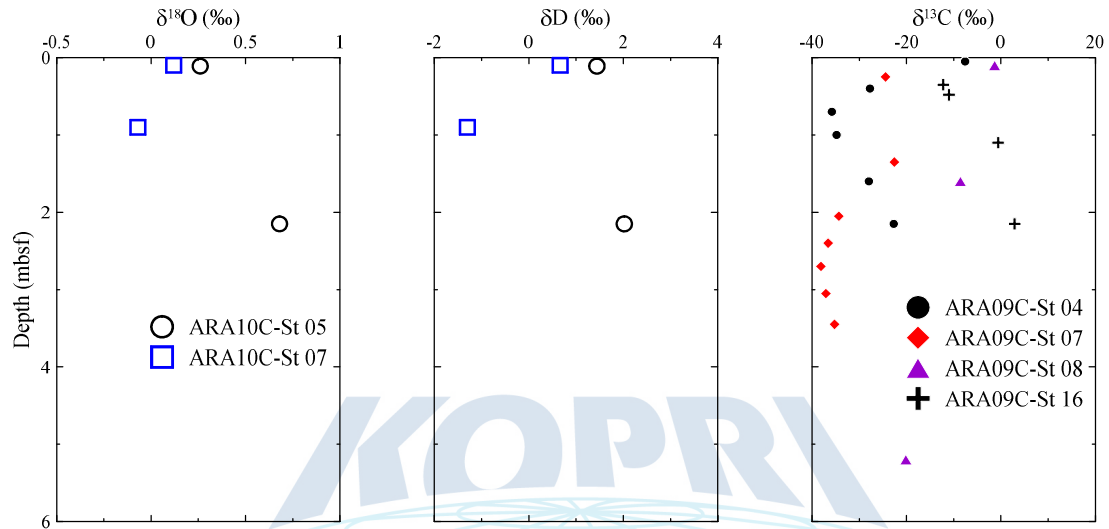


Figure 15. Downcore profile of $\delta^{18}\text{O}$, δD , and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the pore fluid from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, ARA09C-St 16, ARA10C-St 05, and ARA10C-St 07.

아래온 마운드 정점 ARA09C-St 06과 ARA09C-St 16에서 채취한 공극수내 salinity와 Cl^- 농도 분석 결과는 두 정점에서 채취한 공극수가 퇴적물 코어를 채취하는 동안 퇴적물내 존재하는 가스 하이드레이트의 해리에 의해 많은 영향을 받았음을 지시한다 (Fig. 11). 가스 하이드레이트 해리에 의해 퇴적물로 방출되는 유체는 공극수의 용존 이온 농도뿐만 아니라 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비에도 영향을 준다. 일반적으로 가스 하이드레이트 해리에 의해 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 영향을 받으면, 가스 하이드레이트를 함유한 퇴적물 구간내 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 가스 하이드레이트를 포함하고 있지 않은 퇴적물 구간의 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비에 비하여 퇴적물내 존재하는 가스 하이드레이트 형상에 따라 비이상적으로 ^{18}O 와 δD 비가 증가하거나 감소한다 (Hesse, 2003; Kim et al., 2013). 따라서 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 퇴적물내 가스 하이드레이트 부존을 지시하는 지화학 지시자로 많이 사용한다. 그

러나 “제 3 절 분석 방법” 에서 전기한 바와 같이 ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드에서 채취한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비 분석은 Kitami Institute of Technology에서 실시하기로 하였다. 이번 보고서를 작성할 때 까지 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 분석이 완료되지 않아서 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 이용하여 가스 하이드레이트 부존 여부를 판단할 수 없다. 그러나 ARA10C Expedition 기간 동안 아라운 마운드의 정점 ARA10C-St 05와 정점 ARA10C-St 07에서 채취하여 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 공극수의 채취 심도에 따라 명확한 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비의 증가 또는 감소를 관찰하지 못하였다. 두 정점에서 분석한 모든 공극수내 ^{18}O 와 δD 비는 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 값을 갖는다 (Fig. 15). 따라서 이 두 정점에서 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 두 정점의 퇴적물내에 가스 하이드레이트가 존재하지 않음을 지시한다.

ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드에서 채취한 공극수의 분석한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 정점 ARA09C-St 04에서는 -38.8%에서 -7.60%의 범위를, 정점 ARA09C-St 07에서는 -38.1%에서 -22.6%의 범위를, 정점 ARA09C-St 08에서는 -20.1%에서 -1.3%의 범위를, 정점 ARA09C-St 16에서는 -12.2%에서 2.9%의 범위를 보이며 변화한다 (Fig. 15). SMTZ에 도달하지 못한 아라운 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 감소한다. 그러나 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 07에서는 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 0.7 mbsf와 2.7 mbsf에서 최솟값을 갖는다 (Fig. 15). 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 07의 SMTZ가 각각 ~ 1.2 mbsf와 ~ 3.4 mbsf인 점을 고려하면, 두 정점의 공극수내 최소 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 SMTZ 부근에서 갖는다. 일반적으로 SMTZ 부근에서는 ^{13}C 가 매우 낮은 생물 기원 ($< -60\%$) CH_4 가 AOM에 참여하여 유기물을 분해하기 때문에, 공극수내 생성된 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값은 POCSR 또는 ME에 의해 영향을 받는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비보다 매우 낮은 -30% 미만의 값을 갖는다 (Borowski et al., 1996, 1997; Kim et al., 2011, 2013). 따라서 아라운 마운드 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 07의 심도에 따른 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비의 변화 양상 역시 두 정점이 SMTZ에 도달하였음을 보여주는 또 다른 증거이다.

가스 하이드레이트를 발견한 아라운 마운드 정점 ARA09C-St 16의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 0.35 mbsf에서 최솟값을 갖고, 0.35 mbsf에서 이하에서는 공극수 채취 심도가 증가할수록 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비가 증가하는 경향성이 관찰된다. 또한 다른 아라운 마

운드 정점들의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비보다 정점 ARA09C-St 16의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비가 매우 높은 값을 갖는다 (Fig. 15). 전기한 바와 같이 SMTZ에서 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 -30‰보다 낮은 최솟값을 갖고 SMTZ 하부에서 심도가 깊어질수록 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비가 증가하기 때문에, 정점 ARA09C-St 16의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비 역시 이 정점에서 SMTZ 심도가 0.35 mbsf보다 천부에 위치함을 지시한다. 이러한 결과는 이 정점에서 채취하여 분석한 공극수가 해수 오염 및 가스 하이드레이트 해리에 의해 심하게 영향을 받아 공극수의 분석한 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 SMTZ를 추정하기 힘들었지만, 쇄빙선 아라온에서 절개한 퇴적물 코어에서 가스 하이드레이트를 0.5 mbsf부터 관찰하였기 때문에 정점 ARA09C-St 16의 SMTZ가 < 0.5 mbsf로 천부에 위치한다고 해석한 것에 대한 또 다른 증거이다

(마) 용존 양이온

아라온 마운드 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 08에 채취하여 분석한 해수의 나트륨 (Na^+), 마그네슘 (Mg^{2+}), 칼륨 (K^+), 칼슘 (Ca^{2+}), 스트론튬 (Sr^{2+}), 리튬 (Li^+), 보론 (B) 이온 농도의 심도에 따른 변화 양상은 salinity 및 Cl^- 농도 변화와 유사하게 표층 해수에서 최솟값을 갖고, 표층에서 300 m까지는 심도가 깊어질수록 용존 양이온들의 농도가 증가하고 300 m보다 깊은 심도에서 채취한 해수에서는 용존 양이온들의 농도가 비교적 일정한 값을 갖는다 (Fig. 16). 따라서 해수의 심도에 따른 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B의 농도 변화는 표층에 존재하는 해빙이 용융하면서 배출하는 담수의 희석 작용 영향이 표층 해수에서 강하게 일어나고 채취한 해수 심도가 깊어질수록 희석 작용 영향이 감소하고 있음을 지시한다. 용존 실리콘 이온 (H_4SiO_4) 농도는 정점 ARA09C-St 04와 정점 ARA09C-St 08의 각각 80 m과 90 m에서 채취한 해수에서 최댓값을 갖는다 (Fig. 16). 채취한 모든 해수의 망간 (Mn) 및 철 (Fe) 농도는 각각 $0.05 \mu\text{M}$ 과 $0.5 \mu\text{M}$ 보다 낮은 농도를 갖으며 심도에 관계없이 비교적 일정하다 (Fig. 16).

아라온 마운드에서 채취한 공극수내 용존 양이온 농도 변화는 가스 하이드레이트를 발견한 정점 ARA09C-St 06과 ARA09C-St 08에서는 가스 하이드레이트 해리에 의한 영향으로 심도에 따른 뚜렷한 양이온 농도 변화가 관찰되지 않는다 (Fig. 17). 그러나 이 두 정점을 제외하고 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 아라온 마운드 다른 정점들의 공극수내 Na^+ 와 K^+ 의 농도는 전반적으로

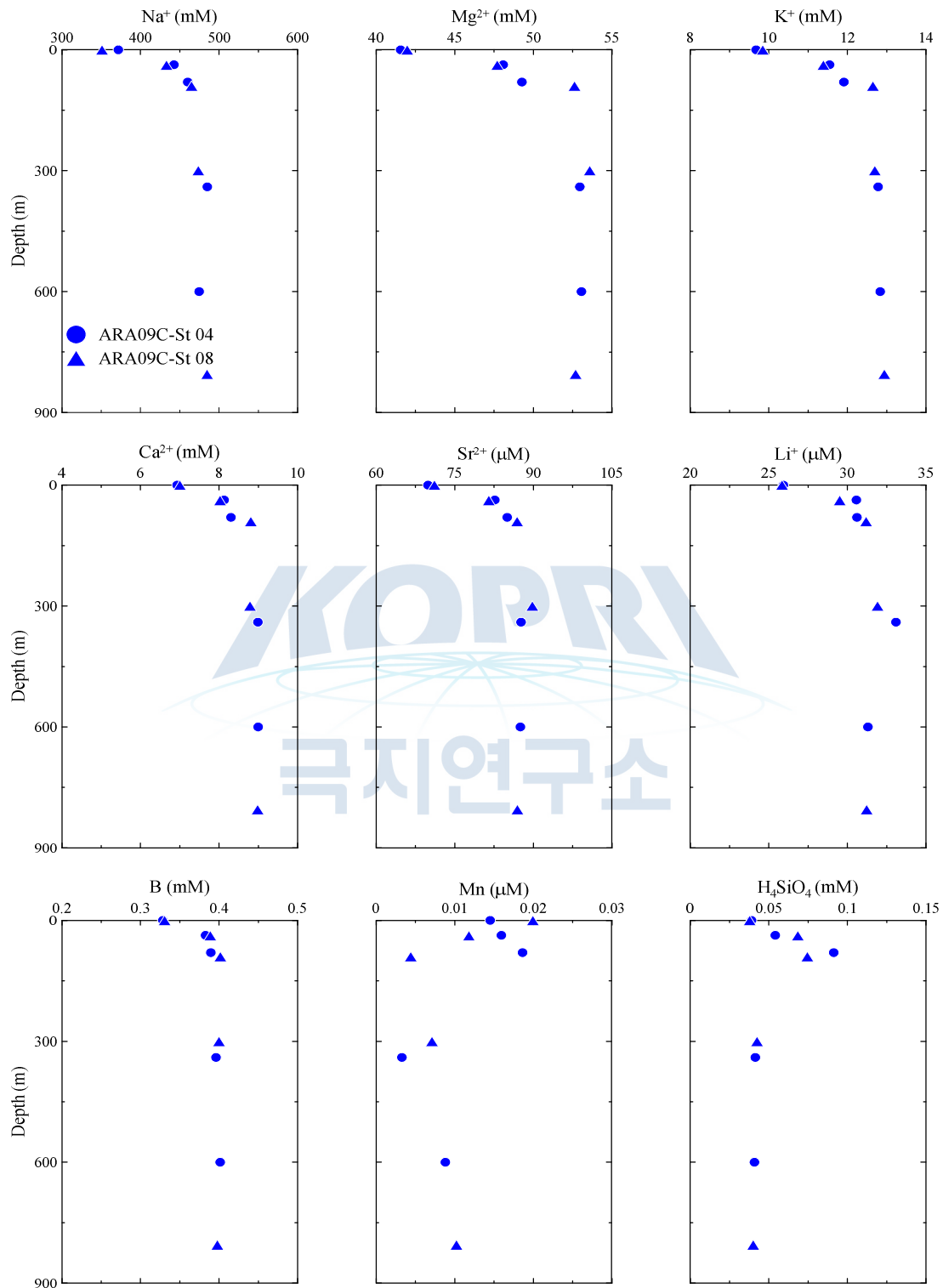


Figure 16. Downcore profile of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Li⁺, B, Mn, and H₄SiO₄ in the seawater from Site ARA09C-St 04 and ARA09C-St 08

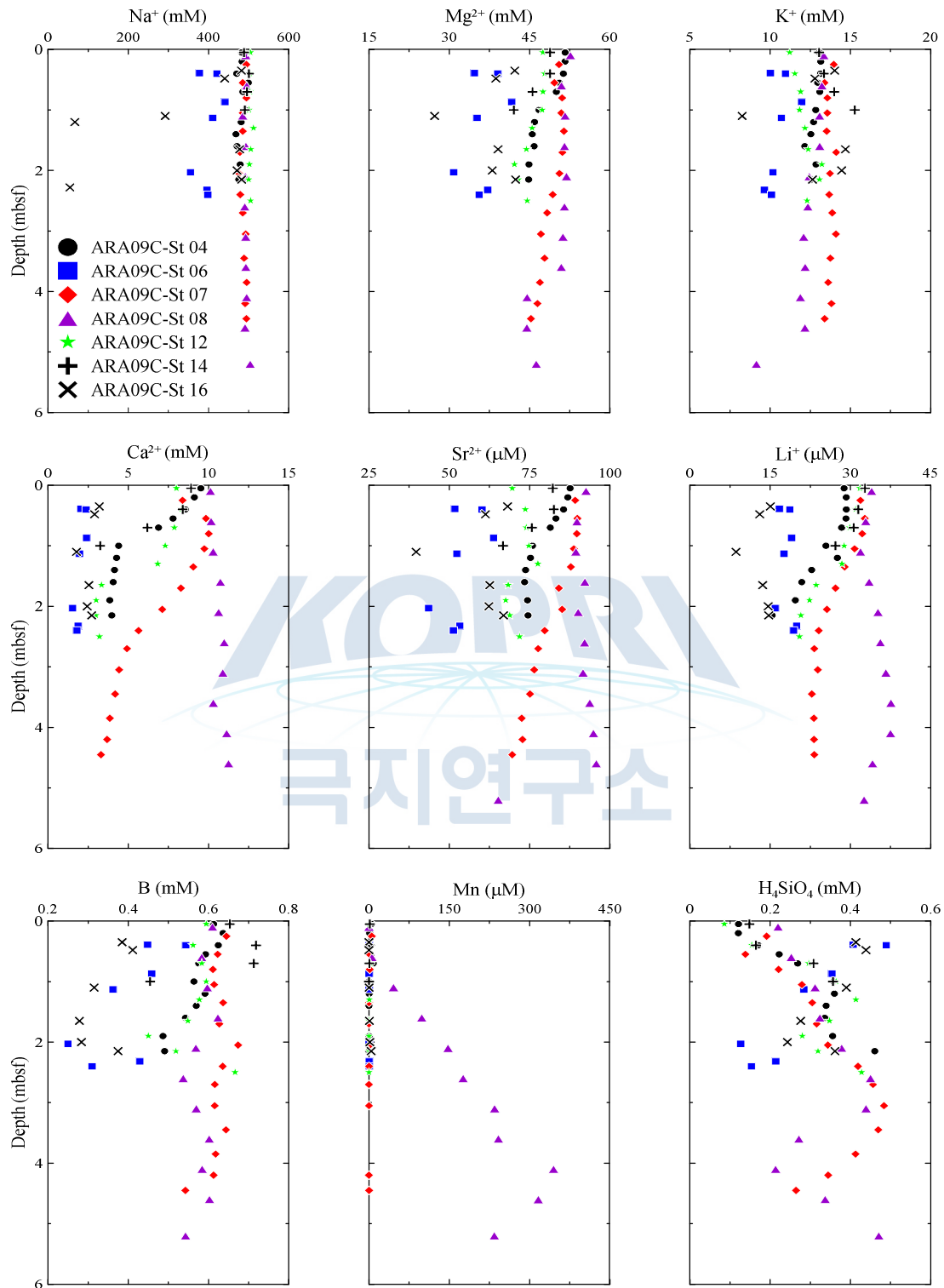


Figure 17. Downcore profile of Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , B, Mn, and H_4SiO_4 in the pore fluid from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 06, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, ARA09C-St 12, ARA09C-St 14, and ARA09C-St 16.

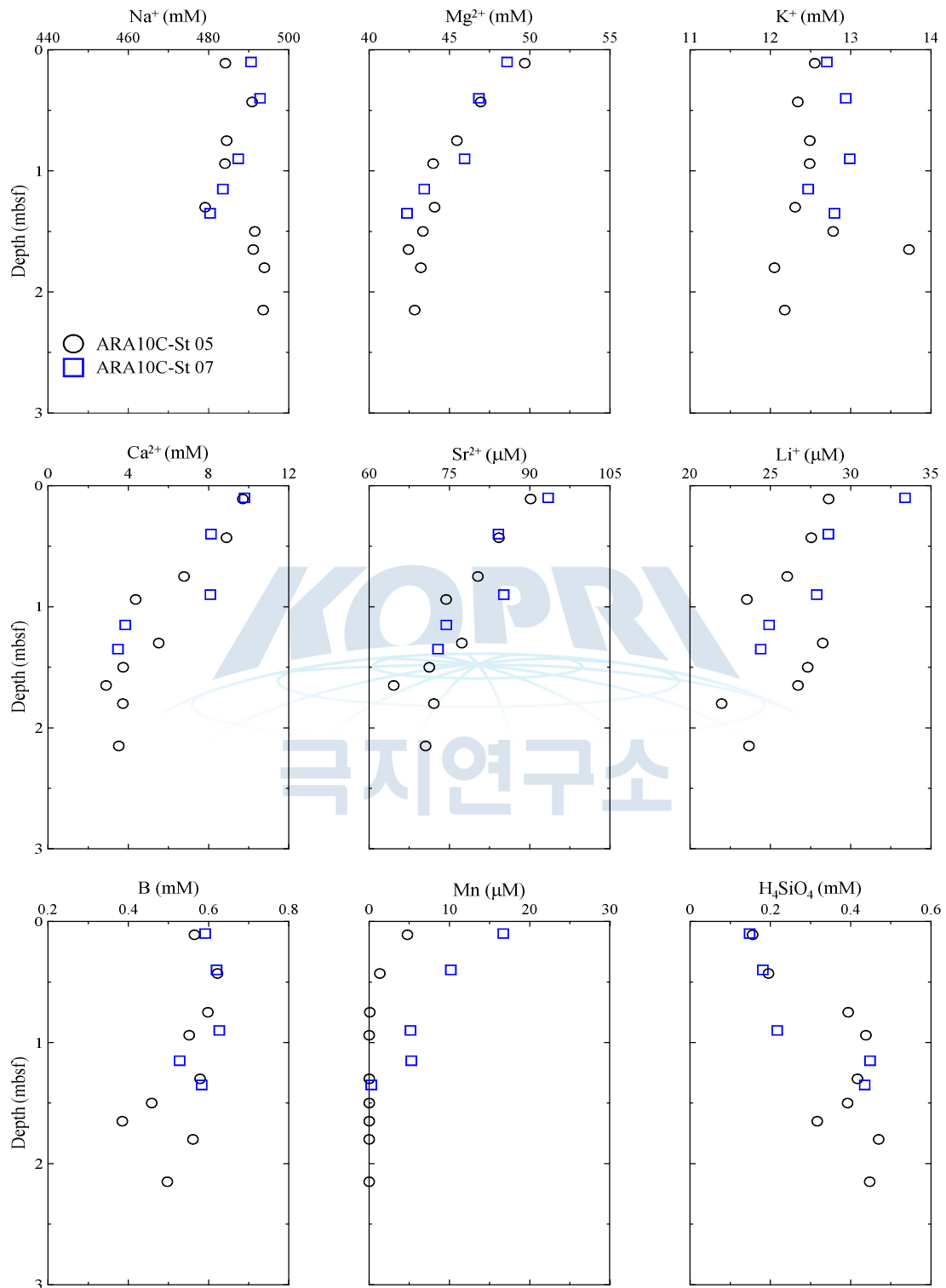


Figure 18. Downcore profile of Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , B, Mn, and H_4SiO_4 in the pore fluid from Site ARA10C-St 05 and ARA10C-St 07.

심도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖는다. 그러나 공극수내 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 의 농도는 전반적으로 심도가 깊어질수록 감소하는 경향이 관찰되었다 (Figs. 17과 18). 채취 심도에 따른 공극수내 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 농도의 감소 현상은 시추한 퇴적물내에서 탄산염 침전 (carbonate precipitation : $HCO_3^- + (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}) \rightarrow (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+})CO_3 + H^+$)이 발생하여 공극수의 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 가 소모되기 때문이다. 실제로 ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드의 정점들 (ARA09C-St 04, ARA09C-St 06, ARA09C-St 07, ARA09C-St 12, ARA09C-St 14, ARA09C-St 16)에서 자생 탄산염암 (authigenic carbonates)이 쇄빙선 아라운 실험실에서 코어 절개시 많이 관찰되었다 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019). 따라서 아라운 마운드 시추 정점에서 회수한 코어 퇴적물에서 관찰한 자생 탄산염암들은 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서 공극수내 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 가 중탄산염 이온 (HCO_3^-)과 결합하여 탄산염암 침전이 과거 및 현재에도 지속적으로 일어나고 있음을 보여주는 직접적인 증거이다. 자생 탄산염암이 퇴적물내에서 생성시 많은 양의 alkalinity도 역시 소모되기 때문에, 자생 탄산염암이 관찰된 아라운 마운드 정점들에서는 POCSR 및 AOM에 의해서 공극수내에 생성된 alkalinity 농도는 측정된 alkalinity 농도보다 높을 것으로 사료된다.

아라운 마운드내 다른 정점들에 비해 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08의 공극수내 Mn 및 Fe 이온 농도가 매우 높다 (Fig. 17). 이 정점에서는 전기한 바와 같이 채취한 코어 길이 내에서 SMTZ에 도달하지 못하였다. 따라서 공극수내 Mn과 Fe 농도가 높은 이유로는 이 정점에서 POCSR이 심도가 깊어질수록 일어나지만, 채취한 퇴적물 내에서 Mn과 Fe 환원 작용이 POCSR과 동시에 일어나기 때문이다. 미생물들이 해저면에서 유기물들을 분해할 때, 미생물들은 화학 지역에 따라 다양한 전자 수용체를 이용하여 유기물을 분해시킨다. 일반적으로 이러한 유기물 분해 작용은 하나의 전자 수용체를 모두 소모한 뒤 다른 전자 수용체를 이용하는 반응이 일어나는 것이 아니라 반응들이 서로 중첩되어 일어난다 (Canfield and Thamdrup, 2009). 따라서 정점 ARA09C-St 08에서는 POCSR과 Mn/Fe 환원 작용이 중첩되어 발생하여 이 정점의 공극수내 Mn 및 Fe 이온 농도가 매우 높은 것으로 사료된다.

정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12와 정점 ARA10C-St 07에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 공극수내 Li^+ 농도가 점진적으로 감소하는 경향성이 관찰되고, 정점 ARA09C-St 08에서 공극수내 Li^+ 농도가

해저면에서부터 공극수 채취 심도가 깊어질수록 서서히 증가하여 4 mbsf에서 최댓값을 가진 후, 4 mbsf보다 깊은 심도에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 Li^+ 농도가 감소하는 경향성이 관찰된다 (Fig. 17). 정점 ARA10C-St 05에서는 공극수내 Li^+ 농도는 해저면에서 1.0 mbsf까지 심도에 따라 Li^+ 농도가 점진적으로 감소한 후, 1.3 mbsf에서 Li^+ 농도가 갑자기 증가한 후 심도가 깊어질수록 Li^+ 농도가 감소하는 경향성이 관찰된다 (Fig. 18). 그 외 정점들에서는 공극수 채취 심도에 따른 Li^+ 농도 변화가 뚜렷이 관찰되지 않는다 (Figs. 17과 18).

정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 08과 정점 ARA09C-St 12에서 채취한 공극수의 H_4SiO_4 농도는 mid-depth maxima가 관찰되고, 그 외 정점들에서는 공극수 채취 심도에 따른 뚜렷한 H_4SiO_4 변화 양상이 관찰되지 않는다 (Figs. 17과 18). 아라운 마운드에서 채취하여 분석한 해수의 H_4SiO_4 농도가 0.1 mM보다 낮은 점을 고려할 때, 아라운 마운드의 공극수내 H_4SiO_4 의 농도는 모든 정점에서 해수보다 높은 값을 가진다. 또한 공극수내 B의 농도 역시 해수 (0.4 mM)보다 높다. 이러한 공극수의 H_4SiO_4 와 B 농도 분석 결과들은 퇴적물내에서 공극수의 H_4SiO_4 와 B 농도를 증가시키는 지화학 반응이 일어나고 있음을 의미한다. 관찰된 공극수내 H_4SiO_4 와 B 농도가 높은 원인중 하나는 퇴적물의 silicate mineral들에 함유한 많은 양이온들이 퇴적물내 유체와 반응하여 양이온들을 공극수로 방출하는 marine silicate weathering (MSiW)이다. 현재까지 보고된 바에 의하면 MSiW는 퇴적물내 무산소 (anoxic) 환경에서 ME와 함께 발생하며, 이 반응이 퇴적물내에서 일어날 때 SMTZ 하부 심도에서는 채취한 공극수의 alkalinity 농도도 역시 증가한다 (Kim et al., 2016; Torres et al., 2020). 그러나 아라운 마운드의 모든 정점에서는 SMTZ 하부 심도에서 채취한 공극수내 alkalinity 농도 증가 현상이 관찰되지 않는다. 따라서 아라운 마운드에서 채취한 공극수내 높은 H_4SiO_4 와 B 농도는 MSiW보다 다른 원인에 기인한 것이다. 그러나 현재까지 분석한 공극수 자료들만을 이용하여 공극수내 높은 H_4SiO_4 와 B 농도에 대한 원인을 규명하기에는 미흡하다. 따라서 향후 분석한 공극수 자료들과 퇴적상 및 퇴적물 지화학 등과 같은 통합 연구가 추가로 필요하다.

(사) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

아라운 마운드 정점 ARA09C-St 04에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70914에서

0.70922의 범위를 갖고, 채취한 해수는 채취 심도에 관계없이 비교적 일정한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖는다 (Fig. 19). 아라온 마운드 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 08과 정점 ARA09C-St 16에서 채취한 공극수내 분석한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 살펴보면, 정점 ARA09C-St 04에서는 0.70915에서 0.70919의 범위를, 정점 ARA09C-St 07에서는 0.70913에서 0.70917의 범위를, 정점 ARA09C-St 08에서는 0.70913에서 0.70917의 범위를, 정점 ARA09C-St 16에서는 0.70917에서 0.70918의 범위, 정점 ARA10C-St 05에서는 0.70918에서 0.70920의 범위, 정점 ARA10C-St 07에서는 0.70919에서 0.70920의 범위를 갖으며 변화한다 (Fig. 19). 분석한 모든 정점들의 공극수내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 일반적인 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70917) 비와 유사하고 (Kim et al., 2016; Torres et al., 2020), 아라온 마운드 정점 ARA09C-St 04에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와도 유사하다. 아라온 마운드에서 채취한 공극수는 일반적인 해수 및 아라온 마운드에서 채취한 해수와 비슷한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖고 있기 때문에, 아라온 마운드의 분석한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 공극수가 주변 해수 기원임을 지시하는 또 다른 증거이다.

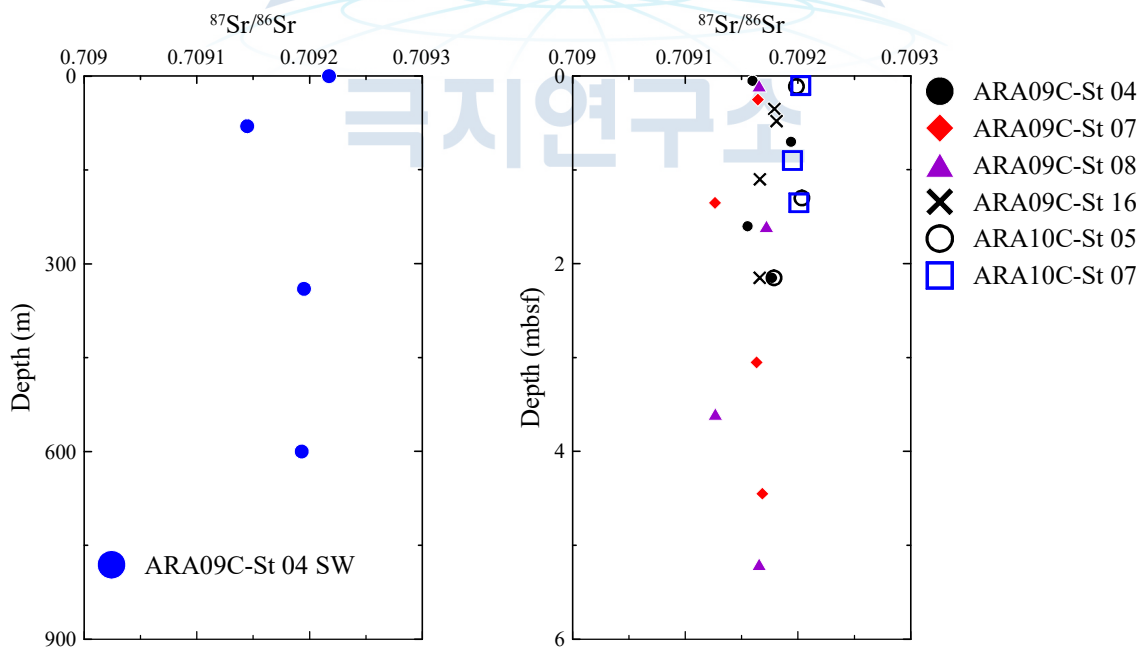


Figure 19. Downcore profile of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the seawater from Site ARA09C-St 04 and in the pore fluid from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, and ARA09C-St 16.

공극수내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 퇴적물내에서 일어나는 다양한 속성 작용 및 water-rock interaction 또는 다른 기원을 갖는 유체 혼합 등에 의해 변화한다 (Torres et al., 2020). 아라운 마운드에서 채취한 공극수의 퇴적후 속성 작용을 규명하기 위해 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 과 $1/\text{Sr}^{2+}$ 상관관계를 도시하였다 (Fig. 20). 분석한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 와 $1/\text{Sr}^{2+}$ 상관관계를 살펴보면 정점 ARA09C-St 16에서 분석한 하나의 공극수 시료를 제외하고 모든 공극수들이 ARA09C-St 04에서 채취한 해수와 비슷한 영역에 도시된다. Figure 20을 자세히 살펴보면 정점 ARA09C-St 07에서는 $1/\text{Sr}^{2+}$ 가 감소할 수록 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 전반적으로 감소하는 경향성이 관찰되지만, 다른 정점들에서는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 $1/\text{Sr}^{2+}$ 사이에서 뚜렷한 상관관계가 관찰되지 않는다. 이러한 결과들은 아라운 마운드 공극수가 해지면 상부 주변 해수 기원이 우세하고, 퇴적물이 해지면에 퇴적 후 퇴적물 속성 작용, water-rock interaction, 다른 유체 기원 등에 의해 아직 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 크게 변화하지 않았음을 지시한다.

ARA09C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아라운의 실험실에서 절개한 정점 ARA09C-St 16의 퇴적물 코어에서 많은 자생 탄산염암을 발견하였다 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019; Kim et al., 2020). 탄산염 침전 반응이 퇴적물내에서 일어날 때, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 탄산염과 잔류한 공극수 사이에서 분별 작용 (fract-

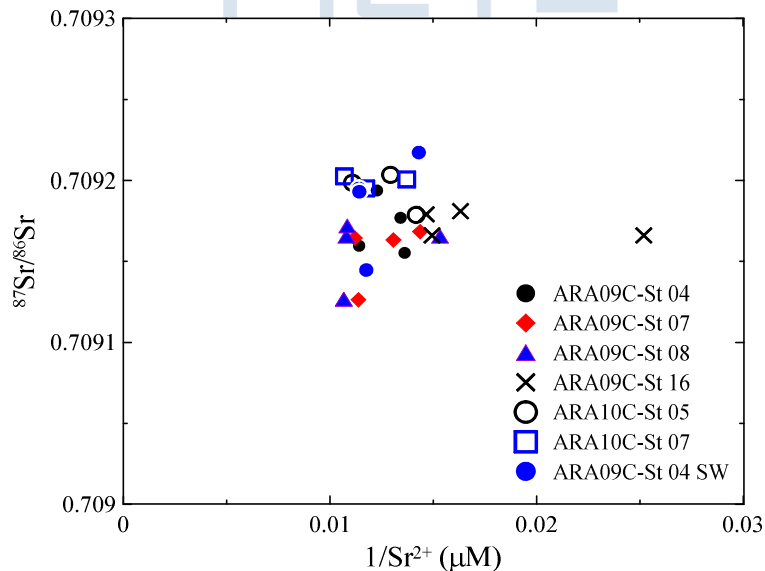


Figure 20. The correlation diagram between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $1/\text{Sr}$ in the seawater from Site ARA09C-St 04 and in the pore fluid from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, and ARA09C-St 16.

ion)이 일어나지 않는다. 따라서 자생 탄산염암 생성시 잔류한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 자생 탄산염암을 함유하지 않는 주변 다른 공극수와 비슷한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 보이고, 자생 탄산염암 생성시 공극수내 Sr^{2+} 가 침전되어 공극수내 $1/\text{Sr}^{2+}$ 는 해수보다 높은 값을 갖는다. 그러므로 정점 ARA09C-St 16에서 분석한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 와 $1/\text{Sr}^{2+}$ 의 상관관계도는 정점 ARA09C-St 16에서 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서 명확하게 탄산염 침전 반응이 일어나고 있음을 지시하는 또 다른 증거이다 (Fig. 20).

(2) 폭 마크 구조

기 실시한 Expedition 및 ARA09C Expedition 기간 동안 취득한 지구물리 탄성과 자료를 해석한 결과, 정점 ARA09C-St 20과 ARA09C-St 21에서 폭 마크 구조가 관찰되었고 ARA09C-St 19에서는 폭 마크 구조가 관찰되지 않았다 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019) (Fig. 7). ARA09C Expedition 기간 동안 퇴적층 심부에서 해저면 표층으로 가스 및 유체를 이동할 수 있는 지질 구조인 폭 마크 유무에 의한 공극수 특성 변화를 조사하기 위해 척치해 Box 2 연구 지역내 두 개의 폭 마크 구조 (정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21)와 폭 마크 구조가 관찰되지 않는 정점 ARA09C-St 19에서 퇴적물 코어를 취득하여 공극수를 추출하였다. 또한 Box 2 연구 지역에서 취득한 코어중 수심이 가장 깊은 정점 ARA09C-St 01의 공극수 특성을 폭 마크 구조가 관찰되는 지역과 비교를 위한 배경 정점으로 활용하였다 (Fig. 5). 정점 ARA09C-St 01에서는 Box 2 지역 해수 지화학 특성을 분석하기 위해 해수도 채취하였다.

(가) Salinity와 Cl^-

정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 salinity와 Cl^- 농도는 각각 27.4%에서 36.9%의 범위와 452 mM에서 563 mM의 범위를 갖으며 변화한다 (Fig. 21). 채취한 해수의 심도에 따른 salinity 및 Cl^- 농도 변화를 살펴보면, 표층 해수에서 salinity 및 Cl^- 농도가 최솟값을 갖고 표층에서 수심 500 m까지는 채취한 해수의 심도가 깊어질수록 salinity 및 Cl^- 농도가 증가한다. 채취한 해수의 수심이 500 m보다 깊은 심도에서는 비교적 일정한 salinity 및 Cl^- 값을 갖는다 (Fig. 21). 정점 ARA09C-St 01의 표층 해수가 낮은 salinity와 Cl^- 농도를 갖는 이유는 아라온 마

운드 구조에서 채취한 해수처럼 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 생성된 담수 유체에 의해 해수의 salinity와 Cl^- 농도가 희석되는 영향을 많이 받았기 때문이다.

Box 2 배경 정점인 정점 ARA09C-St 01과 폭 마크 구조인 정점 ARA09C-St 20과 비 폭 마크 구조인 정점 ARA09C-St 19에서 채취한 공극수 시료들의 salinity와 Cl^- 농도는 각각 34.0‰에서 35.0‰의 범위와 543 mM에서 563 mM의 범위를 가지며, 공극수 채취 심도에 따른 공극수 salinity와 Cl^- 농도의 수직적인 변화가 명확하게 관찰되지 않는다 (Fig. 22). 그러나 정점 ARA09C-St 21에서 채취한 공극수의 salinity 및 Cl^- 농도는 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 19처럼 비교적 일정한 값을 갖지만, Cl^- 농도는 해저면 표면에서 최댓값 592 mM의 농도를 갖은 후 1.65 mbsf까지 공극수 채취 심도가 증가할수록 Cl^- 농도는 감소하여 비교적 일정한 563 mM의 Cl^- 농도를 갖는다 (Fig. 22).

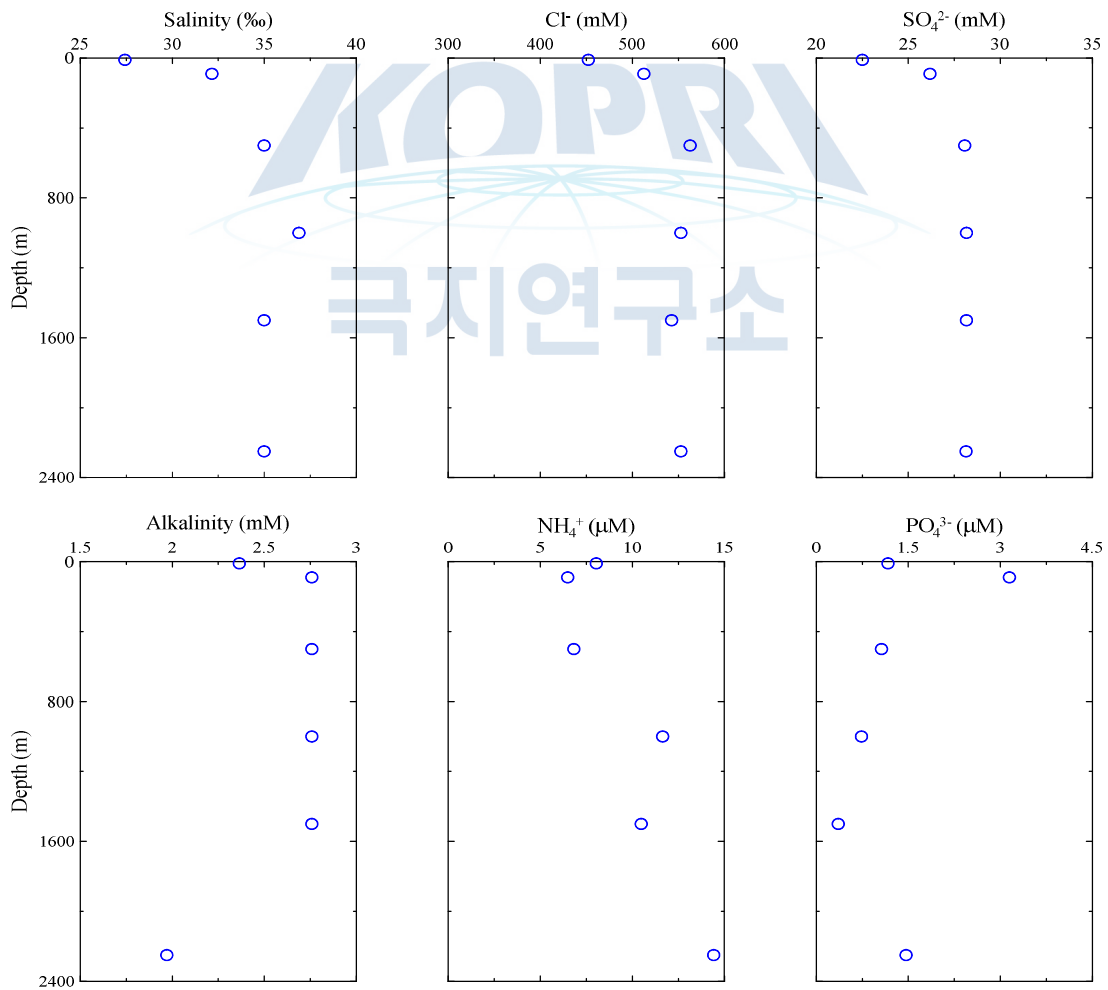


Figure 21. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the seawater from Site ARA09C-St 01.

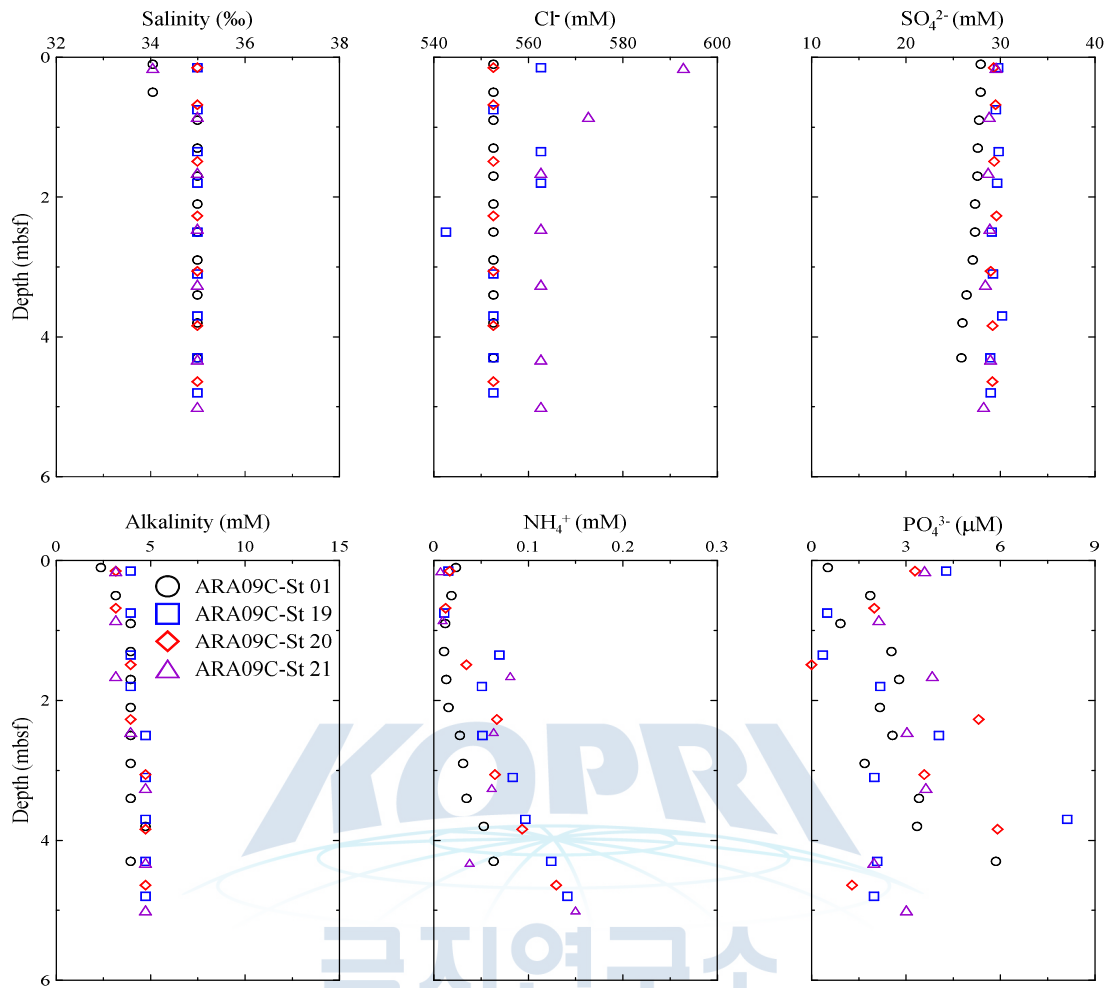


Figure 22. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the pore fluid from Site ARA09C-St 01, ARA09C-St 19, ARA09C-St 20, and ARA09C-St 21.

나) SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-}

정점 ARA09C-St 01의 해수내 SO_4^{2-} 농도는 22.5 mM에서 28.1 mM의 범위를 가지며, Cl^- 농도와 유사한 해수 채취 심도에 따른 수직적인 SO_4^{2-} 농도 변화 경향을 보인다 (Fig. 21). 이러한 해수의 수직적인 SO_4^{2-} 농도 변화 결과는 채취한 해수내 SO_4^{2-} 농도 역시 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 생성된 담수 유체에 의해 표층 해수가 많이 희석되고 있음을 지시한다 (Fig. 21). 그러나 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 alkalinity는 2.0 mM에서 2.8 mM의 범위를, NH_4^+ 농도는 6.5 μM 에서 14.4 μM 의 범위를, PO_4^{3-} 농도는 0.4 μM 에서 3.1 μM 의 범위를 갖고, 비교적 채취한 해수 심도에 상관없이 일정한 농도를 갖는다 (Fig. 19). 분석한 해수내

alkalinity, NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도의 수직적인 변화 결과는 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수내 alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 농도가 Cl^- 이나 SO_4^{2-} 농도에 비해 표층 해빙이 녹으면서 생성된 담수 유체에 의한 희석 영향을 상대적으로 적게 받고 있음을 의미한다.

공극수내 SO_4^{2-} 및 alkalinity 농도는 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서 각각 28.2 mM에서 30.2 mM과 3.2 mM에서 4.7 mM의 범위를 가지며 공극수 채취 심도에 관계없이 비교적 일정한 농도를 갖는다 (Fig. 22). 반면에 정점 ARA09C-St 01의 공극수내 SO_4^{2-} 농도는 25.7 mM에서 27.9 mM의 범위를 가지며 공극수 채취 심도가 깊어질수록 SO_4^{2-} 농도가 점진적으로 감소한다 (Fig. 22). 정점 ARA09C-St 01의 공극수내 alkalinity 농도는 2.4 mM에서 4.7 mM의 범위를 가지며 해저면 표면에서 0.9 mbsf까지 공극수 채취 심도가 깊어질수록 점진적으로 증가한 후 0.9 mbsf 이하에서는 비교적 일정한 alkalinity 농도 (3.9 mM ~ 4.7 mM)를 갖는다 (Fig. 22). 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20, 정점 ARA09C-St 21과 정점 ARA09C-St 01에서 분석한 모든 공극수 시료들의 SO_4^{2-} 농도는 0 mM에 도달하지 못하였고 alkalinity 농도의 최댓값은 5 mM 이하이고, 공극수 채취 심도에 따른 뚜렷한 alkalinity 농도 기울기 변화가 모든 정점들에서 관찰되지 않았다. 공극수의 SO_4^{2-} 및 alkalinity 분석 결과들은 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20, 정점 ARA09C-St 21과 정점 ARA09C-St 01이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다. 따라서 이 정점들의 채취한 퇴적물 내에서는 POCSR이 주로 일어나고 Mn/Fe 환원 작용이 POCSR와 동시에 중첩되어 일어날 수 있다. 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20, 정점 ARA09C-St 21과 정점 ARA09C-St 01의 상부 해저면 부근 심도에서 채취한 공극수내 Mn과 Fe의 농도는 각 정점 ARA09C-St 01의에서 채취한 해수의 Mn과 Fe의 농도에 비해 최대 수 십 배 이상 높게 관찰되었다. 따라서 이 네 정점들의 표층 공극수내 높은 Mn 및 Fe 농도는 Mn/Fe 환원 작용이 퇴적물 코어 내에서 일어나고 있음을 지시하는 명확한 증거이다 .

전반적으로 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20, 정점 ARA09C-St 21과 정점 ARA09C-St 01에서 분석한 공극수내 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도는 아라온 마운드에서 채취한 공극수보다 매우 낮은 농도를 갖는다 (NH_4^+ : < 0.2 mM , PO_4^{3-} : < 10 μM) (Fig. 22)

(다) $\delta^{18}\text{O}$, δD 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

정점 ARA09C-St 04의 수심 2,250 m에서 채취한 해수내 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비는 각각 0.34‰와 3.14‰이고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 -2.47‰를 갖는다. 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 각각 0.26‰에서 0.27‰의 범위와 1.93‰에서 4.91‰의 범위를 갖는다 (Fig. 23). 전체적으로 정점 ARA09C-St 01의 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 공극수 채취 심도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖고, 정점 ARA09C-St 01의 수심 2,250 m에서 채취한 해수와 비슷한 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비를 갖는다 (Fig. 23). 분석한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비는 정점 ARA09C-St 01의 공극수 기원이 공극수 채취 심도에 관계없이 동일한 기원을 갖고 있고, 채취한 퇴적물 코어 정점의 상부에 위치한 주변 해수 기원임을 지시한다.

공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 정점 ARA09C-St 01에서는 -2.9‰에서 -7.3‰의 범위를, 정점 ARA09C-St 19에서는 -5.9‰에서 -1.0‰의 범위를, 정점 ARA09C-St 20에서는 -1.1‰에서 -5.7‰의 범위를, 정점 ARA09C-St 21에서는 -0.8‰에서 -6.4‰의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 23). Box 2 연구 지역에서 지구물리 탄성과 특성에 따라 구분한 폭 마크 구조와 비 폭 마크 구조에서 채취한 공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았고, 공극수의 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 일반적으로 채취한 공극수 심도가 깊어질수록 점진적으로 감소하는 경향이 관찰되었다 (Fig. 23). 전기한 바와

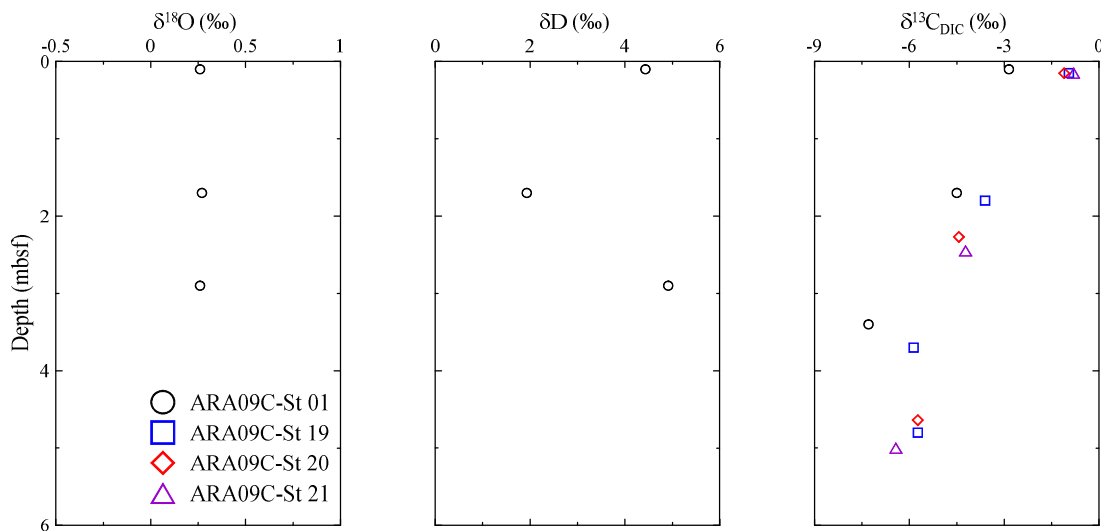


Figure 23. Downcore profile of $\delta^{18}\text{O}$, δD , and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the pore fluid from Site ARA09C-St 01, ARA09C-St 19, ARA09C-St 20, and ARA09C-St 21.

같이 SMTZ 부근에서 공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 일반적으로 -30‰보다 낮은 값을 갖는 것을 고려하면, 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 20의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 모든 공극수 시료에서 -30‰보다는 높은 값을 갖기 때문에 공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비 역시 이 네 정점들이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다.

(라) 용존 양이온

정점 ARA09C-St 01에서 채취하여 분석한 해수의 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도의 채취 심도에 따른 변화 양상은 salinity 및 Cl^- 농도 변화와 유사하게 표층 해수에서 최솟값을 갖고, 표층 해수에서 수심 500 m까지는 각 이온들의 농도가 채취한 해수 심도가 깊어질수록 증가하고, 수심이 500 m보다 깊은 심도에서는 각 이온들이 비교적 일정한 농도를 갖는다 (Fig. 24). 따라서 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 심도에 따른 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도 변화 양상 역시 표층에 존재하는 해빙이 용융하면서 생성하는 담수에 의해 표층 해수가 많은 영향을 받고 있음을 지시한다. 이 정점의 해수내 H_4SiO_4 농도는 수심 90 m에서 최댓값을 갖고, 수심 90 m 하부에서는 해수 채취 심도가 깊어질수록 점진적으로 해수내 H_4SiO_4 농도가 증가한다. 해수의 Mn 및 Fe 농도는 각각 $0.02 \mu\text{M}$ 과 $0.5 \mu\text{M}$ 보다 낮은 농도를 갖으며 채취 심도에 관계없이 비교적 일정하다 (Fig. 24).

공극수내 Na^+ 의 심도별 변화 양상은 Cl^- 농도의 심도 변화와 유사하다 (Fig. 25). 전반적으로 공극수의 K^+ , Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 는 공극수 채취 심도에 따라 서로 정반대의 농도 변화 경향성을 갖는다. 즉 공극수내 K^+ 와 Mg^{2+} 는 공극수 채취 심도에 따라 일정하거나 약하게 감소하는 경향이 관찰되는 반면에 Ca^{2+} 은 공극수 채취 심도에 따라 일정하거나 약하게 증가하는 경향이 관찰된다 (Fig. 25). 이러한 결과는 채취한 퇴적물내에서 일어나는 water-rock 상호 작용에 의해 공극수의 K^+ 와 Mg^{2+} 는 소모되는 반응이, Ca^{2+} 는 생성되는 반응이 일어나고 있음을 지시한다. 전 세계 대양을 대상으로 실시한 DSDP (Deep Sea Drilling Project), ODP (Ocean Drilling Program)와 IODP (International Ocean Discovery Program)와 같은 심부 시추 사업을 통해, 퇴적물내에서 점토 (clay)가 생성될 때 공극수에서는 위와 같은 용존 양이온들의 특성을 갖는 현상이 많이 관찰되었다 (e. g., Lawrence and Gieskes, 1981; Gieskes et al., 1990; Expedition 322 Scientists, 2010; Expedition 333

Scientists, 2012). 따라서 관찰된 공극수내 K^+ , Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 의 심도에 따른 변화 양상은 퇴적층 내에서 clay 형성과 관련이 있는 water-rock interaction에 기인한 것으로 사료된다.

공극수내 Sr^{2+} 농도는 정점 ARA09C-St 01에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 Sr^{2+} 농도가 감소하는 경향성이, 다른 정점들에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 Sr^{2+} 농도가 증가하는 경향을 관찰하였다 (Fig. 25). 공극수내 Li^+ 농도는 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 Li^+ 농도 ($30 \mu M$)와 비슷하거나 약간 높은 Li^+ 농도를 갖는다. 공극수 채취 심도에 따른 공극수내 Li^+ 농도 변화를 살펴보면, 정점 ARA09C-St 01의 공극수에서 Li^+ 농도는 비교적 일정한 값을 갖는다. 반면에 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서는 해저면으로부터 3 mbsf까지 공극수 채취 심도가 증가할수록 공극수내 Li^+ 농도가 서서히 증가하여 최댓값을 가진 후, 3 mbsf 하부에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 Li^+ 농도가 감소하는 경향이 관찰되었다 (Fig. 25). 모든 정점의 공극수내 H_4SiO_4 의 농도는 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수보다 높은 농도 ($> 0.1 \text{ mM}$)를 갖는다. 채취 심도에 따른 공극수내 H_4SiO_4 의 농도 변화를 살펴보면, 모든 정점의 공극수내 H_4SiO_4 농도는 해저면에서부터 2.5 mbsf에서 3.5 mbsf까지 공극수 채취 심도가 깊어질수록 서서히 증가하여 일차적으로 최댓값을 갖은 후, 공극수 채취 심도가 증가하면서 H_4SiO_4 농도가 급격히 감소한 후 다시 증가하는 경향성을 보인다 (Fig. 25). 모든 정점에서 공극수내 B 농도는 공극수 채취 심도에 따른 뚜렷한 변화 양상이 관찰되지 않았지만 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수보다 높은 농도 ($> 0.4 \text{ mM}$)를 갖는다 (Fig. 25). 해양 퇴적물내 무산소 환경 하에서 ME와 동시에 일어나는 MSiW의해 공극수내 Li^+ , H_4SiO_4 와 B 농도가 주변 해수보다 높은 농도를 가질 수 있다 (Kim et al., 2016; Torres et al., 2020). 그러나 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서 채취하여 분석한 공극수의 SO_4^{2-} 농도는 이 정점들에서 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다. 그러므로 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서는 채취한 퇴적물내에서 ME가 일어나지 않기 때문에, ME와 동시에 일어나는 MSiW가 일어날 충분한 환경을 이 정점들에서는 제공하지 못한다. 따라서 이 정점들에 채취한 공극수내 높은 Li^+ , H_4SiO_4 와 B 농도에 대한 정확한 원인 규명을 위한 향후 퇴적상 비교 및 퇴적물 지화학 분석

등에 대한 연구가 추가로 필요하다.

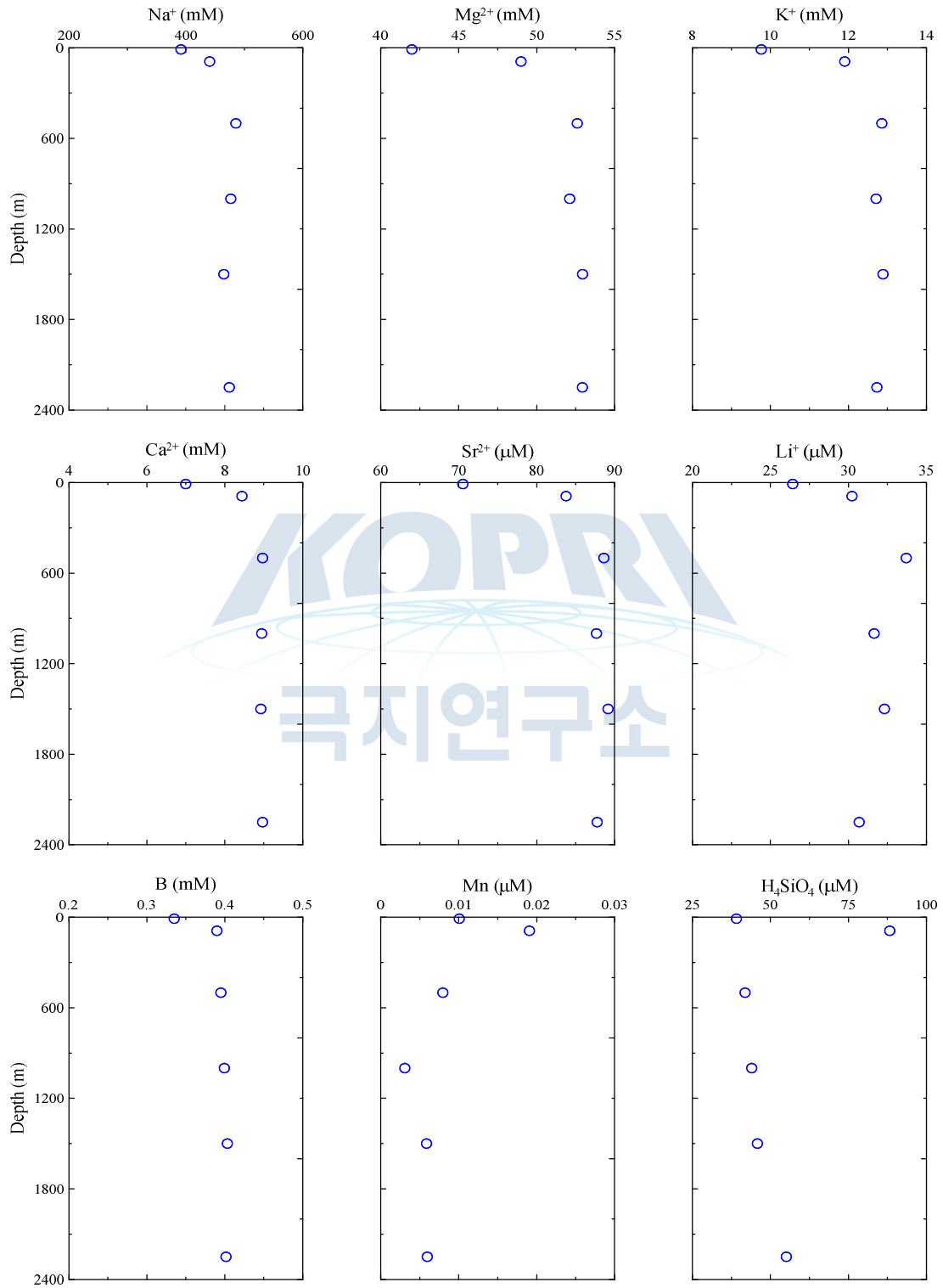


Figure 24. Downcore profile of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Li⁺, B, Mn, and H₄SiO₄ in the seawater from Site ARA09C-St 01.

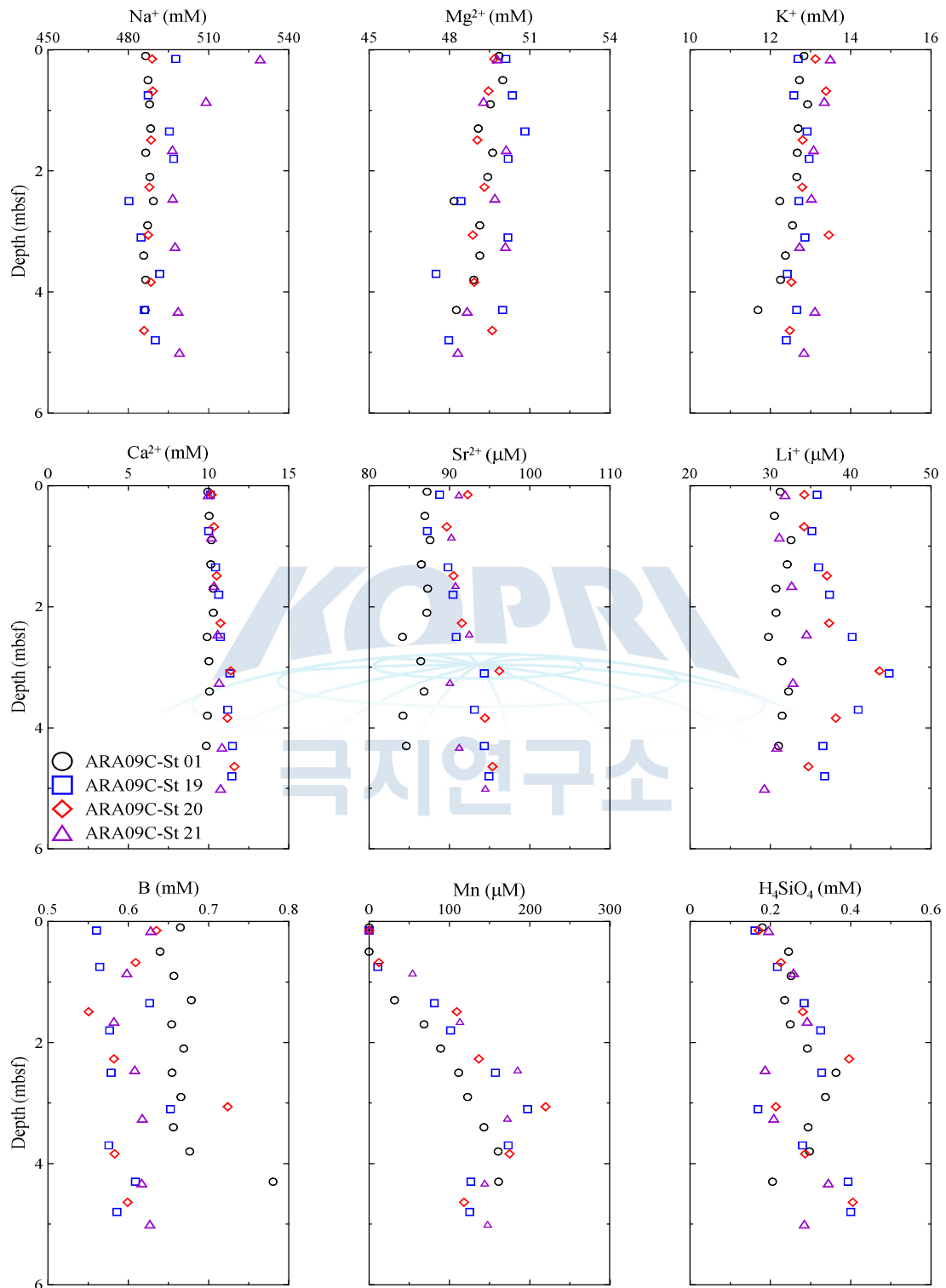


Figure 25. Downcore profile of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Li⁺, B, Mn, and H₄SiO₄ in the pore fluid from Site ARA09C-St 01, ARA09C-St 19, ARA09C-St 20, and ARA09C-St 21.

(마) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70916에서 0.70918의 범위를 갖고, 채취한 해수 심도에 관계없이 비교적 일정한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖는다 (Fig. 26). 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서 분석한 공극수 시료의 채취 심도에 따른 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 살펴보면, 정점 ARA09C-St 01에서는 0.70914에서 0.70918의 범위를, 정점 ARA09C-St 07에서는 0.70913에서 0.70917의 범위를, 정점 ARA09C-St 19에서는 0.70911에서 0.70920의 범위를, 정점 ARA09C-St 20에서는 0.70911에서 0.70918의 범위, 정점 ARA10C-St 21에서는 0.70909에서 0.70917의 범위를 가지며 변화하고, 채취한 공극수 심도에 상관없이 비교적 일정한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖는다 (Fig. 26). 또한 전반적으로 Box 2 연구 지역의 모든 정점에서 채취한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 정점 ARA09C-St 01에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 비슷하다. 따라서 정점 ARA09C-St 01, 정점 ARA09C-St 19, 정점 ARA09C-St 20과 정점 ARA09C-St 21에서 채취한 공극수는 주변 해수 기원이고, 이 정점들에서 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 퇴적후 퇴적물내에서 일어나는 숙성 작용을 상대적으로 적게 받았음을 지시한다.

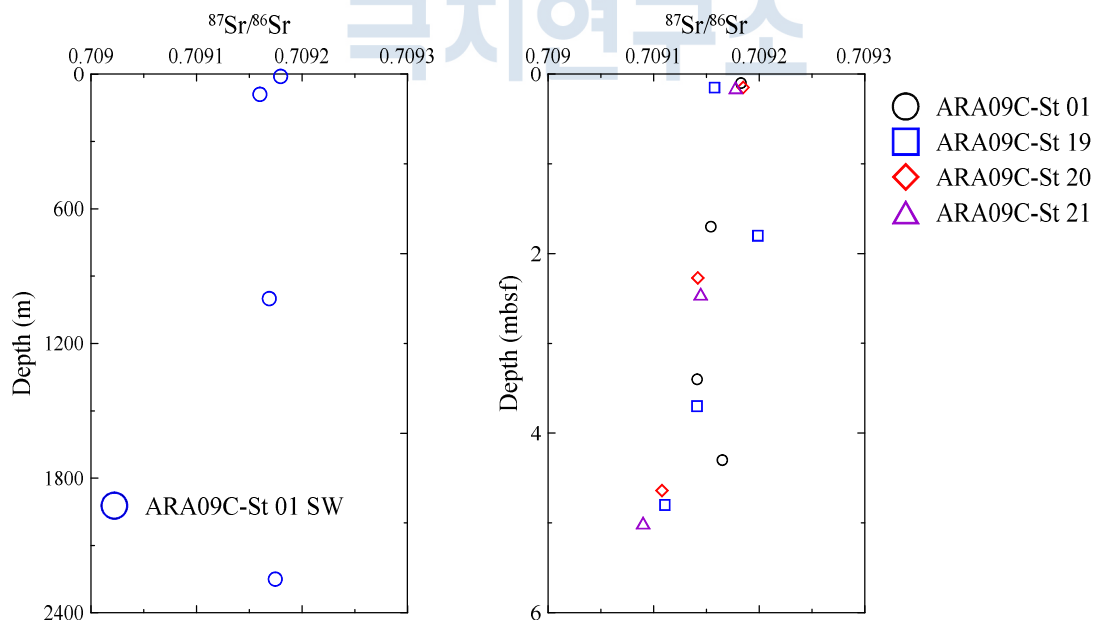


Figure 26. Downcore profile of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the seawater from Site ARA09C-St 01 and in the pore fluid from Site ARA09C-St 01, ARA09C-St 19, ARA09C-St 20, and ARA09C-St 21.

바) 폭 마크 및 비 폭 마크 구조 공극수 특성 비교

폭 마크 구조는 주로 퇴적물 심부에서 상부로 이동하는 유체 및 가스에 의해 생성되기 때문에 지구물리 탄성과 자료에 기반을 둔 척치해 Box 2 연구 지역의 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 구조 지역에서 채취한 공극수에서는 뚜렷한 SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 차이가 존재할 것으로 예측하였다. 그러나 전반적으로 ARA09C Expedition 기간 동안 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 구조 지역에 채취한 공극수에서는 위 이온들뿐만 아니라 용존 주요 및 미량 양이온들, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 에서 현저한 차이가 관찰되지 않았고, ARA09C Expedition 기간 동안 수심이 가장 깊은 곳에서 채취한 배경 정점인 정점 ARA09C-St 01의 공극수 지화학 특성까지도 뚜렷한 차이가 관찰되지 않는다. 관찰된 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 구조 지역에서 채취한 공극수에서는 뚜렷한 지화학 특성 차이가 관찰되지 않은 원인에 대해 두 가지로 해석이 가능하다. 첫 번째는 현재 지구물리 탄성과 자료상 폭 마크 구조로 해석되는 지역에서 과거에는 퇴적물 심부에서 상부로 이동하는 CH_4 및 유체 유동량이 강하였지만, 현재에는 상부로 이동하는 CH_4 및 유체 유동량이 미약하게 일어나거나 멈춘 것이다. 따라서 폭 마크 구조내 공극수의 전반적인 특성은 주변 비 폭 마크 구조 또는 배경 정점과 유사한 공극수 지화학 특성을 보이는 것으로 사료된다. 또 다른 가능성은 ARA09C Expedition 기간 동안 퇴적물 코어 시추를 목표로 한 폭 마크 구조 지점에서 정확하게 퇴적물 시추를 실시하지 못하고 주변 비 폭 마크 구조에서 퇴적물 코어를 채취했을 가능성이 존재한다. 이와 같은 경우 역시 폭 마크 구조와 비 폭 마크 구조에서 채취한 공극수들의 뚜렷한 지화학 특성 차이가 관찰되지 않을 수 있다.

(3) 동시베리아해

(가) Salinity와 Cl^-

ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 해수의 salinity와 Cl^- 농도는 각각 28.4‰에서 33.1‰의 범위와 442 mM에서 523 mM의 범위를 가지면서 변화한다 (Fig. 27). 채취한 해수의 심도에 따른 salinity 및 Cl^- 농도 변화를 살펴보면, 표층 해수에서 salinity 및 Cl^- 농도가 최솟값을 갖고 해수 채취 수심이 깊어질수록 salinity 및 Cl^- 농도가 증가한 후 일정한 값을 갖는다. 또한 해수를 채취한 정점의 수심이 낮을수록 salinity와 Cl^- 농도 값이 낮은 공간적 변화도 관찰된다 (Fig.

27). ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 해수의 salinity와 Cl^- 농도는 ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 해수 시료와 비슷한 경향성이 관찰된다 (Fig. 27). ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition의 동시베리아해 탐사 기간 동안에 표층에 존재하는 해빙을 동시베리아해 연구 지역에서 많이 관찰하였다 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019). ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 표층 해빙을 녹여 측정된 유체의 salinity와 Cl^- 농도는 각각 0.9‰과 10 mM로 측정되었고, 이 값들은 동시베리아해에서 채취한 해수 값의 salinity와 Cl^- 농도보다 매우 낮다. 따라서 동시베리아해에서 채취한 표층 해수의 낮은 salinity와 Cl^- 농도는 동시베리아해 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 방출되는 담수가 표층

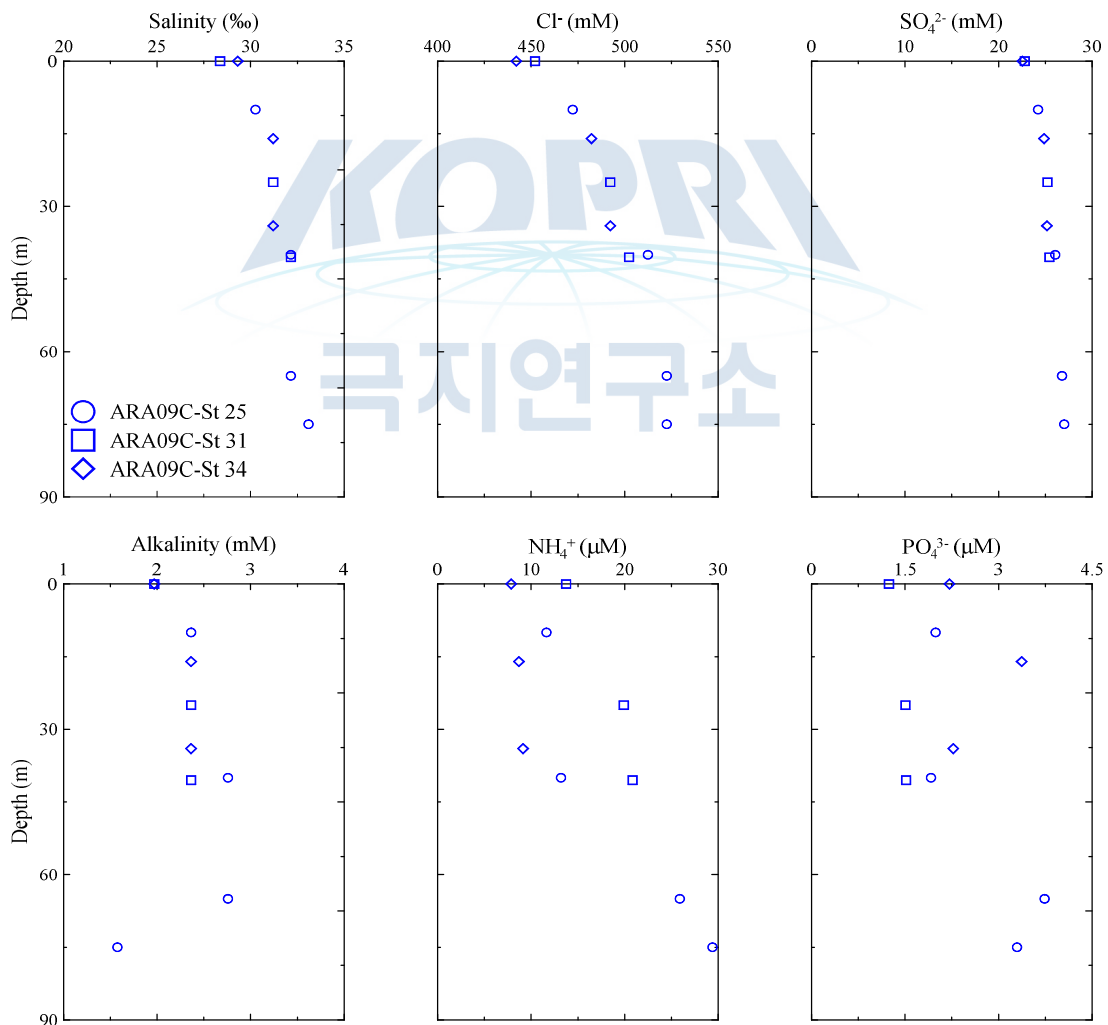


Figure 27. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the seawater from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, and ARA09C-St 34.

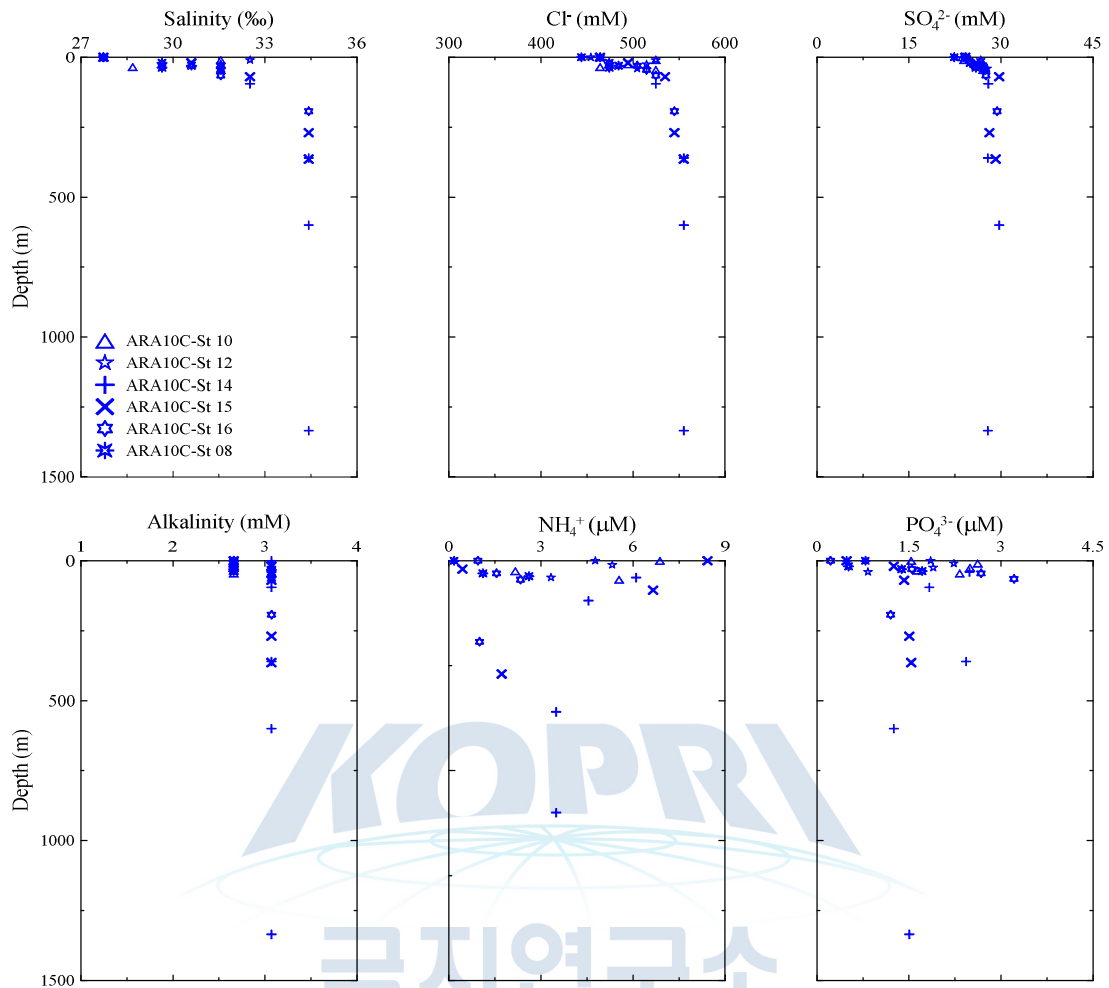


Figure 28. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the seawater from Site ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, and ARA10C-St 08.

해수의 salinity와 Cl^- 농도에 영향 (희석 작용)을 주었기 때문이다. 또한 동시베리아해에서 해수를 채취한 정점의 수심이 낮을수록 채취한 해수의 salinity와 Cl^- 농도가 낮게 관찰되었다. 이러한 원인으로는 전기한 표층 해빙의 용융에 의해 생성된 담수의 희석 영향뿐만 아니라 해수를 채취한 정점이 육지에 가까워지면서 동시베리아해로 유입하는 육성 담수의 영향을 더 받은 것으로 사료된다. 현재 동시베리아해로 유입하는 큰 강들은 Lena, Yana, Indigirka, Kolyma이고, 실제로 동시베리아해로 유입하는 강들이 존재하는 천해 지역에서 채취한 해수들이 다른 지역들에서 채취한 해수보다 salinity가 낮다고 보고되었다 (Shahkova and Semiletov, 2007).

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한

퇴적물은 척치해에서 채취한 퇴적물보다 상대적으로 많이 고화되어, 동시베리아해 퇴적물 코어 취득시 어려움이 있었고 채취된 퇴적물 코어의 길이도 대부분 2 m 이하로 척치해보다 상대적으로 짧다 (Tables 1과 2). ARA09C Expedition 기간 동안 척치해에서 추출한 공극수내 salinity와 Cl^- 농도는 공극수 채취 심도에 따라 두 개의 경향성이 관찰된다. 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서 채취한 공극수는 채취 심도에 관계없이 공극수내 salinity와 Cl^- 가 비교적 일정하지만, 일반적인 해수 (salinity : 35‰, Cl^- : 559 mM)보다 낮은 salinity와 Cl^- 농도 값을 갖는다 (salinity : 31‰, Cl^- : 502 mM) (Fig. 28). 반면에 정점 ARA09C-St 25 역시 일반적인 해수보다 낮은 salinity와 Cl^- 농도를 갖고 공극수 채취 심도가 깊어질수록

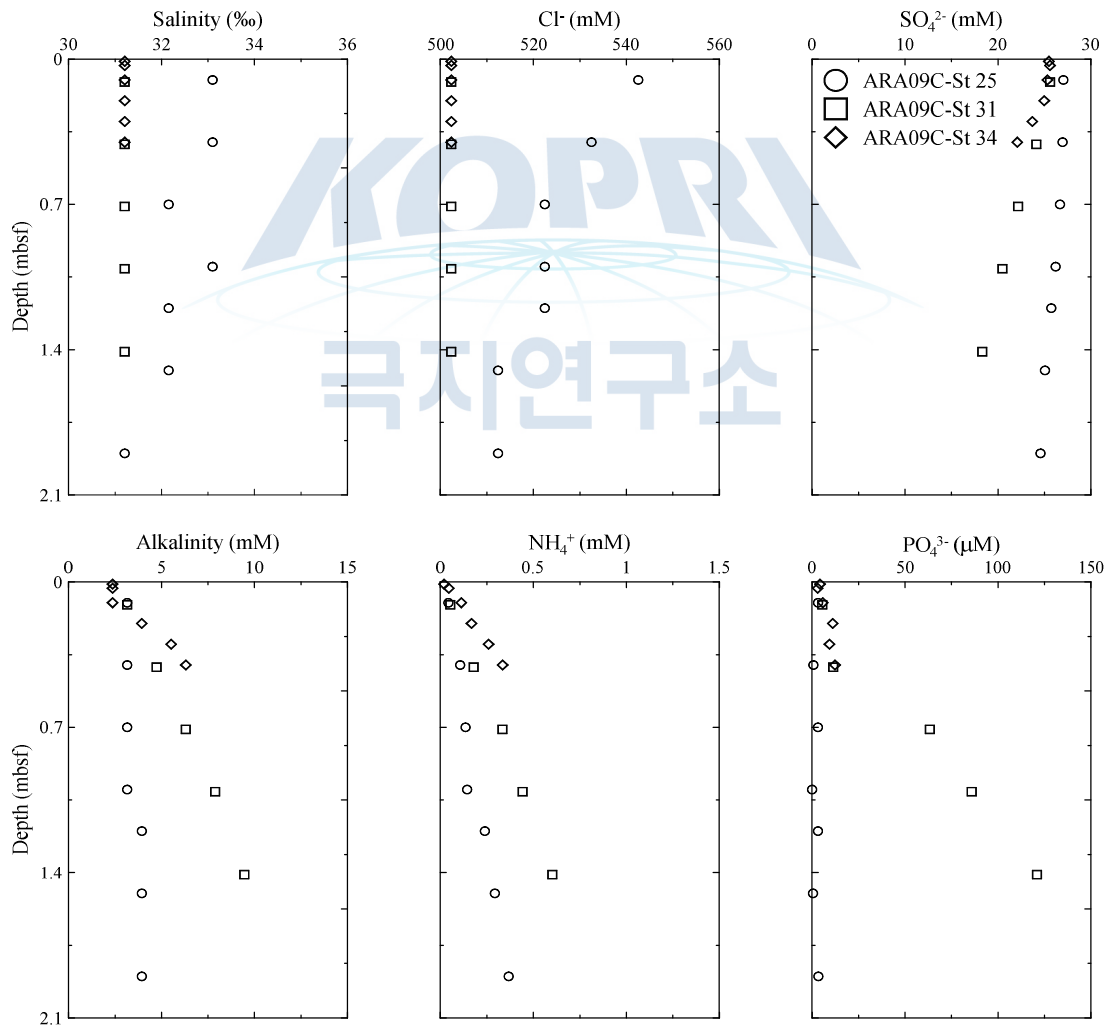


Figure 29 Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the pore fluid from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, and ARA09C-St 34.

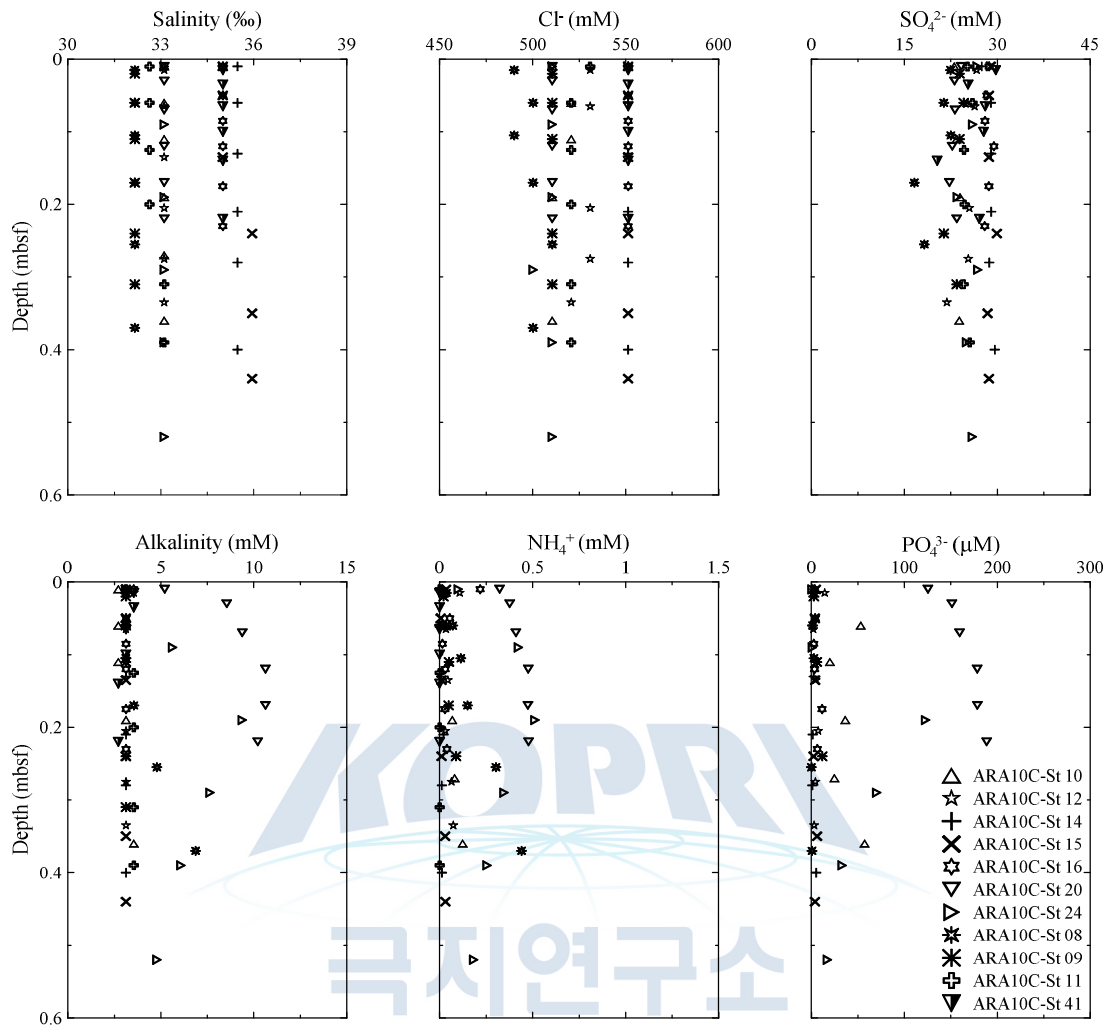


Figure 30. Downcore profile of salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ , and PO_4^{3-} in the pore fluid from Site ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, ARA10C-St 20, ARA10C-St 24, ARA10C-St 08, ARA10C-St 09, ARA10C-St 11, and ARA10C-St 41.

공극수내 salinity와 Cl^- 농도가 감소하는 담수화 현상이 관찰된다. 즉 정점 ARA09C-St 25의 공극수는 해저면 표면에서 salinity가 33‰, Cl^- 농도가 543 mM으로 최댓값을 갖고 공극수 채취 심도가 깊어질수록 감소한다 (Fig. 28).

공극수의 담수화는 육성 기원 담수, clay dehydration, opal diagenesis 및 가스 하이드레이트 해리에 기인한다 (Kastner et al., 1991; Kim et al., 2013). 담수화의 기원을 규명하기 위해서는 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 의 심도에 따른 수직적 변화에 대해 통합 해석이 필요하다. 동시베리아해 공극수 담수화의 원인에 대해서는 아래의 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 의 동위원소 해석 부분에서 자세히 살펴보겠다.

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 동시베리아해 공극수의 salinity와 Cl^- 농도는 공간적인 변화 양상도 관찰된다. 정점 ARA09C-St 25의 수심은 80 m로 수심이 약 50 m 정도인 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34보다 상대적으로 수심이 깊다 (Table 1). 정점 ARA09C-St 25에서 채취하여 분석한 공극수 시료들의 salinity와 Cl^- 농도는 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서 채취한 공극수 시료들보다 높다 (Fig. 29). ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 관찰된 공극수의 salinity와 Cl^- 농도 특성은 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 동시베리아해 공극수에서도 관찰되었다 (Fig. 30).

ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취하여 분석한 공극수내 salinity와 Cl^- 농도는 공극수 채취 심도 (< 1 mbsf)에 관계없이 비교적 일정한 salinity와 Cl^- 농도 값을 갖는다 (Fig. 30). 그러나 공극수를 채취한 정점의 수심 60 m를 기준으로 공극수내 salinity와 Cl^- 농도 차이가 크게 관찰되어 두 개의 그룹으로 구분할 수 있다. 첫 번째 그룹은 공극수 시료 채취 정점 수심이 60 m 이하인 정점으로, 정점 ARA10C-St 08, ARA10C-St 09, 정점 ARA10C-St 10, ARA10C-St 11, 정점 ARA10C-St 12, ARA10C-St 20과 정점 ARA10C-St 24가 이 그룹에 포함된다. 이 그룹의 정점들에서 공극수내 salinity와 Cl^- 농도는 각각 32.2%에서 33.1%의 범위와 490 mM에서 531 mM의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 30). 두 번째 그룹은 공극수 시료 채취 정점 수심이 60 m 이상인 정점으로, 정점 ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, 정점 ARA10C-St 16과 ARA10C-St 41이 이 그룹에 해당된다. 이 그룹의 정점들에서 공극수내 salinity는 35.0%에서 36.0%의 범위를 가지며 Cl^- 농도는 일정하게 551 mM를 갖는다 (Fig. 30). 첫 번째 그룹에 비해 두 번째 그룹의 공극수내 salinity와 Cl^- 농도가 상대적으로 높게 관찰된다. 비록 공극수를 채취한 모든 정점에서 해수를 채취하지 않았지만, 동시베리아해에서 채취한 해수의 salinity와 Cl^- 농도를 살펴보면 (Figs. 27과 28), 첫 번째 그룹에 해당되는 정점들의 해수에서는 각각 29.6%에서 33.1%의 범위와 474 mM에서 525 mM의 범위를 가지며 변화하고, 두 번째 그룹에 해당되는 정점들의 해수는 각각 34.4%와 551 mM의 비교적 일정한 값을 갖는다. 공극수의 salinity와 Cl^- 농도 특성과 유사하게 해수의 salinity와 Cl^- 농도 특성 역시 첫 번째 그룹에 비해 두 번째 그룹에서 salinity와 Cl^- 농도가 높게 관찰된다.

퇴적물 심부에서 생성된 유체가 퇴적층내 존재하는 fault 또는 fracture 등과 같은

conduit를 통해 상부로 이동하지 않는다면 일반적으로 해저면 표층에서 채취한 공극수는 주변 상부 해수 기원이다. 그러나 동시베리아해에서 채취한 퇴적물 코어의 길이는 2 m 내외이고, 공극수 양이온 지화학 분석 결과에 의하면 퇴적층 하부에 존재하는 심부 유체의 이동 또는 속성 작용이 퇴적층 내에서 일어날 때 관찰되는 전형적인 채취 심도에 따른 공극수 특성 변화 양상 (예; Sr^{2+} , Li^+ , B 등의 농도 증가)이 관찰되지 않는다 (Kastner et al., 1991; Kim et al., 2013). 따라서 동시베리아해 표층 퇴적물내 공극수 성분에서 관찰되는 용존 이온 농도들의 특성들은 주로 공극수를 채취한 정점의 해수 특성과 밀접한 관련이 있다. 전기한 바와 같이 동시베리아해 지역에서 해수 수심이 낮은 지역에서는 해수 수심이 깊은 지역에 비해 육지에 가까이 위치하기 때문에 상대적으로 육성 기원 유입 담수에 대한 영향력이 크다. 또한 동시베리아해 해수면 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 방출하는 담수의 수직적인 해수 혼합이 해수 수심이 깊은 정점 지역에 비해 해수 수심이 낮은 정점 지역에서 상대적으로 빠른 시간동안 이루어질 수 있다. 실제로 Lena, Yana, Indigirka, Kolyma 강들을 통해 동시베리아해 담수가 많이 유입되는 천해 지역에서 채취한 해수가 동시베리아해 다른 지역 해수보다 염도가 낮고, 유입되는 담수 내 용존 메탄 함량에 따라 천해의 용존 메탄 농도가 변화하고 있다 (Shahhova and Semiletov, 2007). 따라서 동시베리아해에서 채취한 두 번째 그룹의 공극수가 첫 번째 그룹보다 높은 salinity와 Cl^- 농도를 갖는 원인은 공극수 유체 기원인 퇴적층 위에 존재하는 주변 해수의 salinity와 Cl^- 농도가 첫 번째 그룹보다 두 번째 그룹이 높기 때문이다. 또한 육성 유입 담수 또는 표층 해빙 용융수와 혼합물에 따라 동시베리아해의 공극수를 채취한 정점들의 해수 수심에 따라 salinity와 Cl^- 농도의 공간적 분포가 관찰될 수 있을 것으로 사료된다.

(나) SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-}

ARA09C Expedition 기간 동안 정점 ARA09C-St 25, 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서 채취한 해수의 SO_4^{2-} 농도는 22.5 mM에서 27.1 mM의 범위를 (Fig. 27), ARA10C Expedition 기간 동안 정점 ARA10C-St 10, 정점 ARA10C-St 12, 정점 ARA10C-St 14, 정점 ARA10C-St 15, 정점 ARA10C-St 16과 정점 ARA10C-St 08에서 채취한 해수의 SO_4^{2-} 농도는 22.4 mM에서 29.7 mM의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 28). 해수 채취 심도에 따른 SO_4^{2-} 농도 변화는 Cl^-

농도와 유사한 수직적인 농도 변화 경향성을 보이고 채취한 해수 수심이 낮은 정점에 비해 해수 수심이 깊은 정점에서 최대 SO_4^{2-} 농도는 더 큰 값을 갖는다 (Figs. 27과 28). ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 표층 해빙을 녹인 유체의 SO_4^{2-} 농도는 0.6 mM로, 동시베리아해에서 분석한 모든 해수의 SO_4^{2-} 농도 값 보다 매우 낮다. 따라서 동시베리아해에서 채취한 표층 해수가 낮은 SO_4^{2-} 농도를 갖는 이유는 동시베리아해에 많이 존재하는 표층 해빙이 용융한 담수가 해수에 영향을 주었기 때문이다. 동시베리아해에서 해수를 채취한 정점의 수심이 낮을수록 채취한 해수의 SO_4^{2-} 농도가 낮은 원인으로서는 전기한 동시베리아해 해수의 salinity와 Cl^- 농도처럼 표층 해빙 용융수 영향뿐만 아니라 육상과 가까워지면서 동시베리아해로 유입하는 육성 담수의 영향을 더 받았기 때문으로 사료된다. 그러나 채취한 동시베리아해 해수의 정점 수심에 관계없이 alkalinity는 1.6 mM에서 3.1 mM의 범위를, PO_4^{3-} 농도는 0.2 μM 에서 3.7 μM 의 범위를 가지며 변화한다. 해수를 채취한 심도에 상관없이 분석한 해수의 alkalinity와 PO_4^{3-} 는 비교적 일정한 농도를 갖는다 (Figs. 27과 28). NH_4^+ 농도는 ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 해수에서는 7.9 μM 에서 29.4 μM 의 범위를 (Fig. 27), ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 해수에서는 0.2 μM 에서 8.4 μM 의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 28). ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 분석한 각 정점의 해수내 NH_4^+ 농도는 비교적 심도에 상관없이 일정한 값을 갖는다 (Figs. 27과 28). 따라서 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취하여 분석한 해수의 alkalinity, NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 농도는 Cl^- 이나 SO_4^{2-} 농도에 비해 상대적으로 해빙 용융수 및 담수의 영향을 적게 받고 있는 것으로 사료된다.

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 SO_4^{2-} 농도의 최솟값은 정점 ARA09C-St 25, 정점 ARA09C-St 31, 정점 ARA09C-St 34에서 각각 24.6 mM, 18.3 mM, 22.1 mM이고, 분석한 공극수 시료의 최하부 심도에서 관찰된다 (Fig. 29). 반면에 ARA10C Expedition 기간 동안 분석한 모든 공극수내 SO_4^{2-} 농도의 최솟값은 정점 ARA10C-St 08에서 16.7 mM이고, 각 정점의 공극수내 SO_4^{2-} 농도는 채취한 공극수의 심도가 깊어질수록 약하게 감소하거나 비교적 일정한 값을 갖는다 (Fig. 30) 또한 공극수를 채취한 정점의 수심이 깊은 지역이 수심이 낮은 지역에 비해 일반적으로 더 높은 최대 SO_4^{2-} 농도 값을 갖는 것으로 관찰된다. 이러한 결과는 전기한 Cl^- 농도처럼 공극수가 채취 정점의 주변 해수 기원이기 때문에, 공극수 채

취 정점의 수심이 낮을수록 해저면 상부에 위치한 해수가 표층 해빙의 용융수 및 주변 큰 강들로부터 동시베리아해로 유입하는 육성 담수의 영향을 많이 받아 SO_4^{2-} 농도가 낮기 때문이다. ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 분석한 모든 정점의 공극수내 SO_4^{2-} 농도가 16 mM보다 높기 때문에, 두 Expedition 기간 동안 공극수를 채취한 동시베리아해 모든 정점들은 SMTZ에 도달하지 못하였다 (Figs. 29와 30).

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 alkalinity 농도는 공극수를 채취한 심도가 깊어질수록 증가하거나 비교적 일정한 값을 갖고, 모든 정점들에서 분석한 공극수내 alkalinity의 최댓값은 정점 ARA10C-St 20에서 분석된 10.6 mM이다. 일반적으로 SMTZ 심도에서 공극수내 alkalinity 농도는 30 mM 보다 높지만 (Borowski et al., 1996, 1997; Kastner et al., 2008; Kim et al., 2011), 동시베리아해에서 취득한 모든 정점들의 공극수내 alkalinity 농도는 11 mM 보다 낮다 (Figs. 29와 30). 따라서 분석한 공극수의 alkalinity 농도 역시 동시베리아해의 코어를 채취한 모든 정점들이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다. 공극수내 NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 농도 역시 alkalinity 농도의 심도 변화 양상과 비슷하게 채취한 공극수 심도가 증가할수록 점진적으로 증가하거나 일정하지만, 최댓값은 모든 정점에서 각각 1 mM와 190 μM 의 비교적 낮은 농도를 갖는다 (Figs. 29와 30). 동시베리아해에서 채취하여 분석한 공극수내 SO_4^{2-} , alkalinity, NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 분석 결과만을 고려하였을 때, 채취한 동시베리아해 퇴적물내에서 일어나는 유기물 분해는 ME에 도달하지 못하였고 채취한 공극수 심도가 낮은 퇴적물에서는 POCSR 또는 Fe/Mn 환원 작용이 동시에 주로 일어나고 심도가 깊은 퇴적물에서는 POCSR이 우세하게 일어나는 것으로 해석되어진다.

(다) $\delta^{18}\text{O}$, δD 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 동시베리아해 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 각각 -2.60‰에서 1.15‰와 -26.81‰에서 1.63‰의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 31). 전반적으로 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 표층 해수에서 최솟값을 갖고 해수 채취 수심이 깊어질수록 분석 값이 증가한다. 또한 분석한 해수의 최대 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 해수를 채취한 정점의 수심이 깊을수록 크다. 분석한 표층 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 일반적인 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비보다 매우 낮은 값을 갖는다. 이러한 결과

는 표층 해수가 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 갖는 유체에 의한 영향을 심하게 받고 있음을 지시한다. 그리고 해수 채취 정점의 수심이 낮은 지역에 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 낮은 이유 역시 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 낮은 유체의 영향이 해수 수심이 낮은 지역에서 더 강하다는 것을 지시한다. ARA09C Expedition에서 채취하여 분석한 표층 해빙의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 각각 -2.04‰ 와 -15.8‰ 이기 때문에 각 정점들에서 표층 해수가 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 갖는 이유는 표층 해빙이 녹은 담수에 의해 표층 해수가 영향을 다른 수심에 비해 상대적으로 많이 받았기 때문이다. 그러나 일부 분석한 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 표층 해빙을 녹인 유체보다 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 갖는다 (Fig. 31). 동시베리아해 표층에 존재하는 해빙의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비 역시 육상에서 동시베리아로 유입하는 담수 기원 유체 양에 따라 공간적으로 다른 비를 가질 수 있다. 실제로 동시베리아해에서 채취하여 분석한 해수내 salinity, Cl^- 와 SO_4^{2-} 농도는 해수를 채취한 정점이 육지에 가까워질수록 육성 담수 유입에 의해 더 낮은 농도를 갖는다 (Figs. 27과 28). 그러므로 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 비 역시 salinity, Cl^- 와 SO_4^{2-} 농도의 공간적인 분포와 동일한 이유로 채취한 정점이 육지에 가까워질수록 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 매우 낮은 값을 갖는 육성 담수 영향을 강하게 받아 해수 역시 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 갖는 것으로 사료된다.

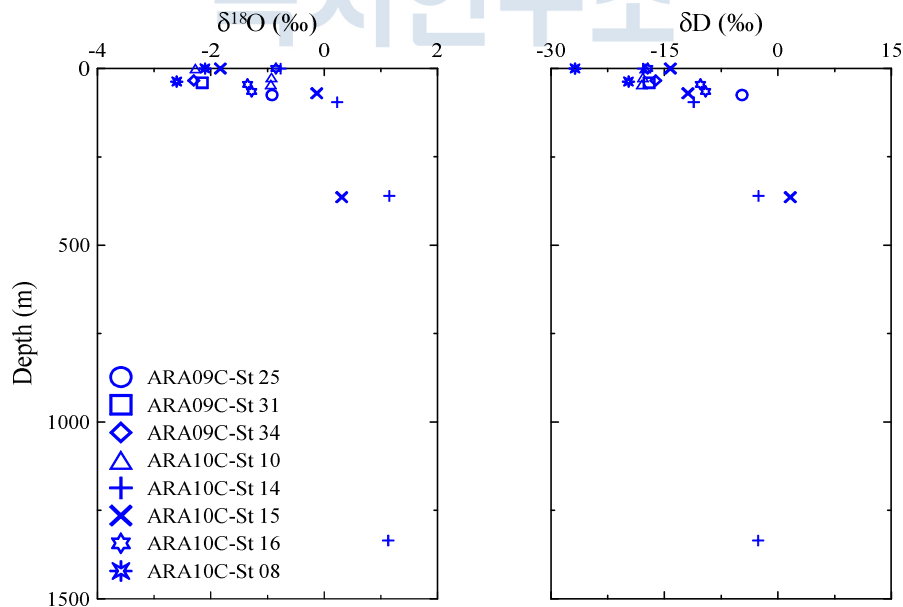


Figure 31. Downcore profile of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in the seawater from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, ARA09C-St 34, ARA10C-St 10, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, and ARA10C-St 08.

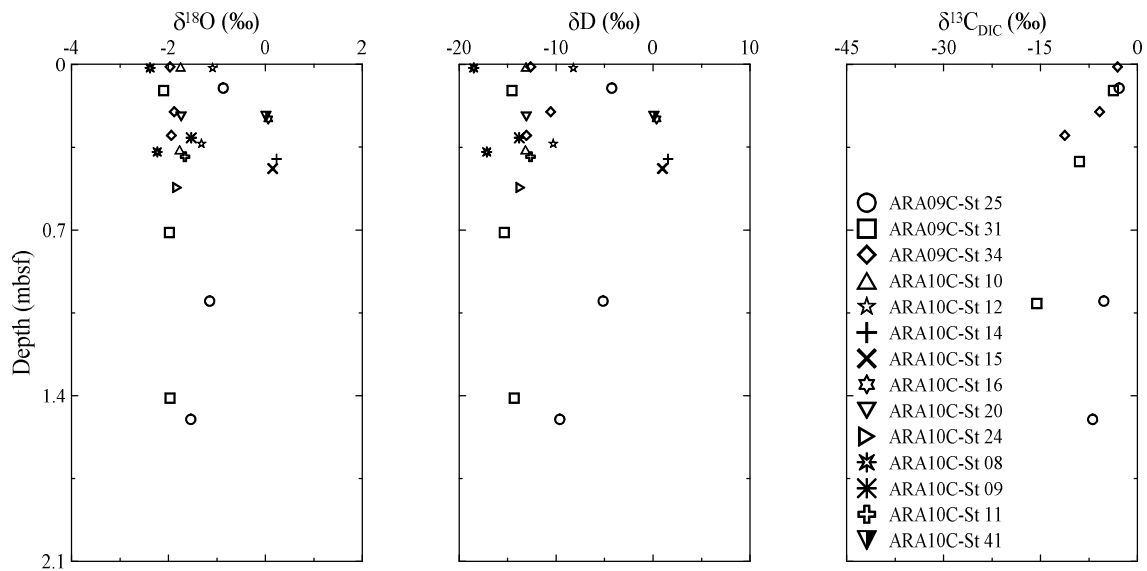


Figure 32. Downcore profile of $\delta^{18}\text{O}$, δD , and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the pore fluid from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, ARA09C-St 34, ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, ARA10C-St 20, ARA10C-St 24, ARA10C-St 08, ARA10C-St 09, ARA10C-St 11, and ARA10C-St 41.

ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 정점 ARA09C-St 25에서는 공극수 채취 심도에 따라 감소하는 경향이 뚜렷이 관찰되고 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서는 공극수를 채취한 심도에 상관없이 일정한 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 보여준다 (Fig. 32). 그러나 정점 ARA09C-St 31과 ARA09C-St 34에서 분석한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 일반적인 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비 (0‰)보다는 낮은 값을 갖는다 (Fig. 32). 두 정점의 저층 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 살펴보면, 정점 ARA09C-St 31의 수심 40 m 해수에서 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 각각 -2.2‰ 와 -17.2‰ 이고, 정점 ARA09C-St 34의 수심 30 m 해수에서 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 각각 -2.3‰ 와 -16.1‰ 이다. 두 정점에서 분석한 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 육성 담수에 의해 영향을 받아 일반적인 해수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 값보다는 낮지만, 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비와 비슷한 값을 보인다. 따라서 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 두 정점의 공극수가 주변 해수 기원임을 지시한다.

ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 동시베리아 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 정

점 ARA09C-St 31과 ARA09C-St 34에서 분석한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비와 비슷한 특성을 보인다. ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 동시베리아에서 채취한 공극수의 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 각각 -2.38% 에서 0.23% 의 범위와 -18.49% 에서 0.97% 의 범위 내에서 변화하며, 일반적으로 공극수를 채취한 각 정점의 저층 해수와 비슷한 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비를 보인다 (Fig. 32). 또한 공극수를 채취한 정점의 수심이 깊을수록 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비가 수심이 낮은 정점보다 높은 값을 갖는다 (Fig. 32). 전기한 바와 같이 동시베리아해의 수심이 낮은 지역에서는 수심이 깊은 지역에 비해 육지에 근접하게 위치하기 때문에, 동시베리아에 존재하는 Lena, Yana, Indigirka, Kolyma 강으로부터 동시베리아해로 유입되는 담수 유입량이 상대적으로 많아 해수에 대한 육성 기원 담수의 영향력이 크다. 또한 낮은 해수 수심에 의해 대기 온도에 따른 계절적인 녹는 표층 해빙 양의 차이에 따라 해수에 영향을 주는 해빙 용융수 양의 변화가 크다. 따라서 동시베리아해 공극수는 육성 담수 및 해빙에 의해 많은 영향을 받고 있으면 공간에 따른 영향력은 다르다.

분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 및 Cl^- 농도 간의 상관관계 역시 정점 ARA09C-St 25에서는 강한 직선적인 상관관계를 보여 주지만 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서는 $\delta^{18}\text{O}$, δD 및 Cl^- 농도 간에는 뚜렷한 상관관계가 관찰되지 않는다 (Fig. 33). 공극수의 담수화는 육성 기원 담수, clay dehydration, opal diagenesis 및 가스 하이드레이트 해리에 기인하고, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 동위원소 비 특성은 각 담수화 기작에 따라 명확하게 차이가 난다. Clay dehydration, opal diagenesis 및 가스 하이드레이트 해리에 의해 공극수의 담수화가 일어날 때, 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 비가 증가하는 경향이 관찰되고 육성 기원 담수에 기인할 때 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 비는 감소한다 (Kastner et al., 1991; Kim et al., 2013). ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아에서 채취한 퇴적물 코어에서 가스 하이드레이트를 관찰하지 못하였기 때문에 (Jin and Shipboard Scientific Party, 2019), 동시베리아해에서 관찰되는 공극수의 담수화 원인중 clay dehydration, opal diagenesis 및 가스 하이드레이트 해리에 의한 담수화 가능성은 배제하였다. 그러나 정점 ARA09C-St 25의 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 비는 Cl^- 농도가 감소할수록 $\delta^{18}\text{O}$ 비가 감소하는 경향이 관찰되었다 (Fig. 33). 따라서 정점 ARA09C-St 25에서 발생하는 공극수내 담수화 현상은 육성 담수 유입에 의한 것이다. 그러나 현재까지 공극수에 영향을 주는 육성 담수의 정확한 이동 경로에 대해서는 명확히 규명되지 않았다. 향후 동시베리아해의 추가적인 탄성과

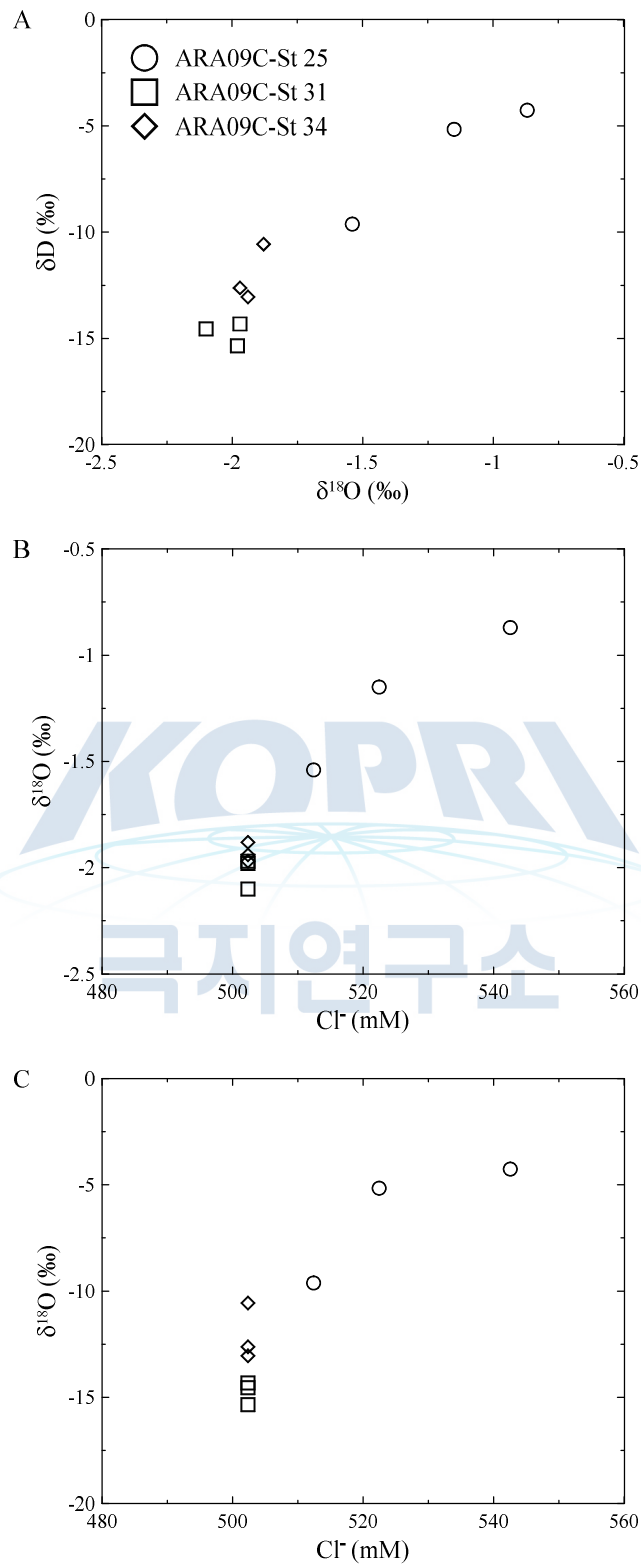


Figure 33. The correlation diagram A) between $\delta^{18}\text{O}$ and δD , B) between $\delta^{18}\text{O}$ and Cl^- , and C) between δD and Cl^- in the pore fluid from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, and ARA09C-St 34.

탐사 결과 및 배타적인 경제 수역내 수심이 낮은 지역에서 채취한 공극수 및 해수 결과 등과의 통합 연구를 실시하여 공극수 담수화를 유발하는 담수 이동 경로에 대한 규명 연구가 추가로 필요하다.

정점 ARA09C-St 25의 수심 75 m, 정점 ARA09C-St 31의 수심 40.5 m, 정점 ARA09C-St 34의 수심 34 m에서 채취한 해수에서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비를 분석하였다. 분석한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 정점 ARA09C-St 25에서는 -0.17% 이고, 정점 ARA09C-St 31에서는 -2.25% 이고 정점 ARA09C-St 34에서는 -2.49% 이었다. 분석한 해수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 비교적 일정하다.

공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 정점 ARA09C-St 25에서는 -6.9% 에서 -2.8% 의 범위를, 정점 ARA09C-St 31에서는 -15.6% 에서 -3.7% 의 범위를, 정점 ARA09C-St 34에서는 -11.3% 에서 -3.19% 의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 32). 공극수의 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비는 전반적으로 동일한 정점에서 채취한 해수보다 낮은 값을 보이고, 채취한 공극수 심도가 깊어질수록 점진적으로 감소하는 경향이 관찰되었다 (Fig. 32). 전기한 바와 같이 SMTZ 부근에서는 공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비가 일반적으로 -30% 보다 낮은 값을 갖는다. 그러나 정점 ARA09C-St 25, 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34의 공극수내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비가 모든 공극수 시료에서 -30% 보다는 높은 값을 갖기 때문에 공극수의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비 역시 이 세 정점들이 STMZ에 도달하지 못하였음을 지시하는 증거이다.

(라) 용존 양이온

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취하여 분석한 해수의 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도의 심도에 따른 변화 양상은 salinity 및 Cl^- 농도 변화와 유사하게 표층 해수에서 최솟값을 갖는다 (Figs. 34와 35). ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 해수는 전반적으로 해수의 채취 심도가 깊어질수록 해수내 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도가 증가한다 (Fig. 34). 그러나 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 해수의 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도는 해수 채취 정점의 수심에 따라 다른 특성을 보여준다. 해수 채취 정점 수심이 190 m 이상인 정점 ARA10C-St 14, ARA10C-St 15와 ARA16C-St 16에서는 해수의 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도가 표층에서 100 m까지 심도가 깊어질수록 농도가 증가하고, 100 m보다

깊은 심도에서는 비교적 일정한 농도를 갖는다. 반면에 해수 채취 정점 수심이 50 m 미만인 정점 ARA10C-St 08, ARA10C-St 10과 ARA16C-St 12에서는 표층 해수에서 수심 10 m ~ 20 m까지 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도가 증가한 후, 해수 채취 심도가 깊어질수록 용존 양이온들의 농도가 일정하거나 약하게 증가하는 경향이 관찰된다 (Fig. 35). 전반적으로 ARA10C Expedition에서 채취하여 분석한 해수의 용존 양이온 농도는 채취 정점 수심이 190 m 이상인 정점들에서 채취한 해수가 채취 정점 수심이 50 m 미만인 정점들에서 채취한 해수보다 최댓값이 크다 (Fig. 35). 분석한 동시베리아해 해수의 심도에 따른 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도 변화 양상 역시 동시베리아해 표층에 존재하는 해빙이 녹으면서 방출하는 담수에 의해 표층 해수가 영향을 강하게 받고 있고 채취한 해수의 심도가 깊어질수록 해빙 용융수의 영향이 약해지고 있음을 지시한다.

동시베리아해에서 채취하여 분석한 해수의 H_4SiO_4 농도는 수심 100 m 이내에서 최댓값을 갖는다. 또한 분석한 모든 해수 시료들의 Mn 및 Fe 이온 농도는 대부분 $1 \mu\text{M}$ 보다 낮은 농도를 가지며 해수 채취 심도에 관계없이 비교적 일정한 농도를 갖는다 (Fig. 35).

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 K^+ 의 농도는 정점 ARA09C-St 25가 다른 정점들보다 높은 값을 보인다. 정점 ARA09C-St 25의 공극수내 salinity 및 Cl⁻의 수직적인 변화에서 전기한 바와 같이, 이 정점의 공극수는 육상 담수의 영향을 받아 공극수내 Na^+ , Mg^{2+} 와 K^+ 의 농도는 공극수 채취 심도에 따라 전반적으로 감소하는 경향성이 관찰된다. 그러나 공극수의 Ca^{2+} 는 다른 원소들과 달리 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정하다 (Fig. 36). 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서의 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 K^+ 의 농도는 정점 상층부 해수가 해빙 용융수 또는 육성 담수의 영향을 정점 ARA09C-St 25의 상층부 해수보다 심하게 받아서 정점 ARA09C-St 25의 공극수보다 낮은 값을 갖는다. 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에 Na^+ 의 심도에 따른 변화 양상은 관찰되지 않지만 Mg^{2+} 와 K^+ 는 심도에 따라 감소하는 경향이 관찰된다 (Fig. 36).

정점 ARA09C-St 31에서는 공극수내 Ca^{2+} 농도가 채취한 공극수 심도가 깊어질수록 감소하지만 정점 ARA09C-St 34에서는 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 Ca^{2+} 농도를 갖는다 (Fig. 36). 반면에 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 공극수내 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 K^+ 의 농도는 공극수를 채취한 각

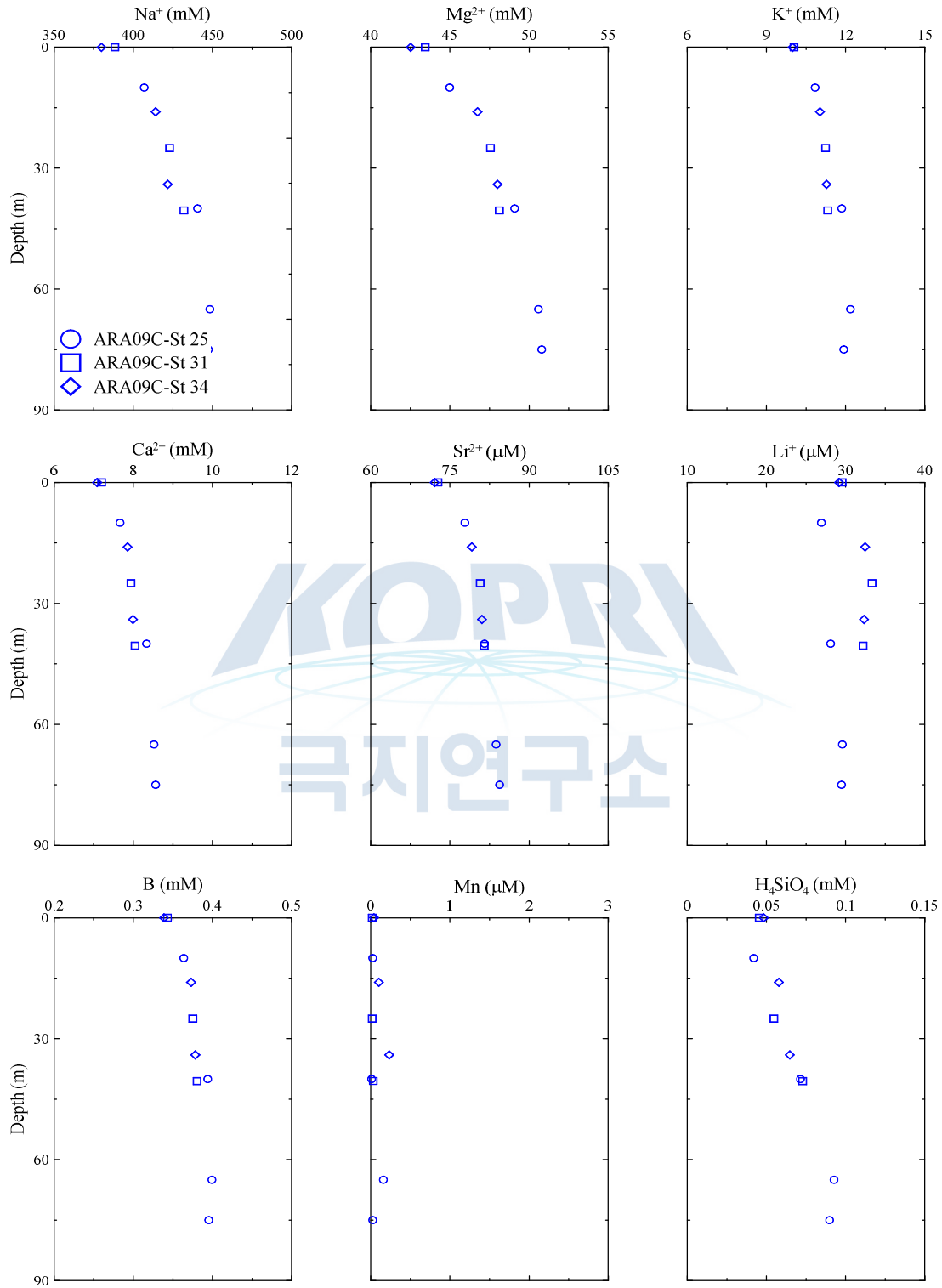


Figure 34. Downcore profile of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Li⁺, B, Mn, and H₄SiO₄ in the seawater from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, and ARA09C-St 34.

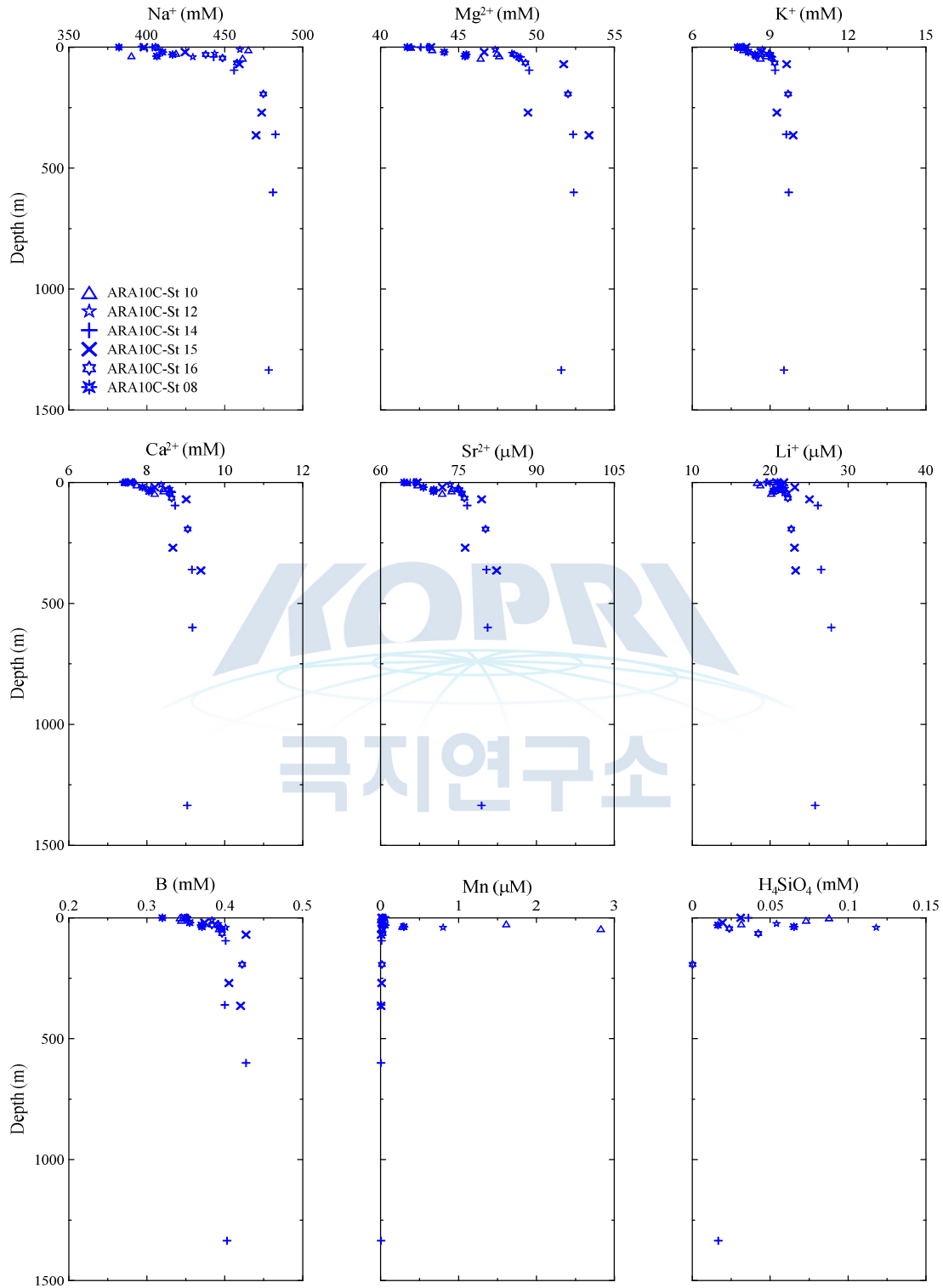


Figure 35. Downcore profile of Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , B, Mn, and H_4SiO_4 in the seawater from Site ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, and ARA10C-St 08.

정점에서는 심도에 상관없이 비교적 일정하다 (Fig. 37). 그러나 공극수를 채취한 정점의 수심이 190 m 이상인 정점 ARA10C-St 14, 정점 ARA10C-St 15와 정점 ARA10C-St 16에서는 채취한 공극수내 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 K^+ 의 농도가 공극수를 채취한 정점 수심이 50 m 미만인 정점 ARA10C-St 08, 정점 ARA10C-St 09, 정점 ARA10C-St 10, 정점 ARA10C-St 12, 정점 ARA10C-St 20과 정점 ARA10C-St 24보다 높은 값을 갖는다 (Fig. 37). 전기한 바와 같이 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 해수의 용존 양이온들의 농도 역시 수심이 190 m 이상인 정점들에서 채취한 해수가 수심이 50 m 미만에서 채취한 해수들보다 높다. 따라서 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 공극수는 공극수의 주요 기원인 각 채취 정점 해수의 양이온 농도에 크게 영향을 받는다.

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 Sr^{2+} 의 공극수 채취 심도별 변화 양상은 Na^+ 의 수직적인 변화 양상과 같고, Li^+ 는 모든 정점에서 공극수를 채취한 심도가 깊어질수록 농도가 감소하고 일반 해수보다 낮은 농도 ($< 27 \mu\text{M}$)를 갖는다. (Fig. 36). 반면에 공극수내 B의 농도는 일반 해수보다 높은 값($> 0.4 \text{ mM}$)을 갖는다. 정점 ARA09C-St 25에서는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 공극수내 B의 농도가 증가하는 양상이, 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34의 공극수에서는 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 B의 농도가 일정하다 (Fig. 36).

분석한 모든 정점들의 공극수의 H_4SiO_4 의 농도는 주변 해수보다 높은 농도를 가지며 공극수내 H_4SiO_4 의 농도는 정점 ARA09C-St 34에서 최댓값을 갖고, 정점 ARA09C-St 25에서 최솟값을 갖는다. 또한 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34에서는 공극수의 H_4SiO_4 농도는 mid-depth maxima를 보이고 정점 ARA09C-St 25에서는 공극수 채취 심도에 상관없이 비교적 일정한 H_4SiO_4 농도를 갖는다 (Fig. 36).

ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 Mn의 농도는 정점 ARA09C-St 31과 정점 ARA09C-St 34가 정점 ARA09C-St 24보다 높은 값을 보이고, 천부에서 mid-depth maxima를 보인다 (Fig. 36). 분석한 모든 공극수내 Mn 농도는 각 정점의 해저면 상층 해수보다 100배 정도 높다. 또한 위 세 정점의 모든 공극수에서 분석한 Fe 이온 역시 높은 농도를 가지며 해저면 상층 해수보다 100배 정도 높다. 이러한 결과는 해저면 하 퇴적층 내에서 Mn과 Fe를 공극수로 방출할 수 있는 생지화학 작용이 일어난다는 것을 지시한다. 전기한 바와 같이 ARA09C Expedition 기간

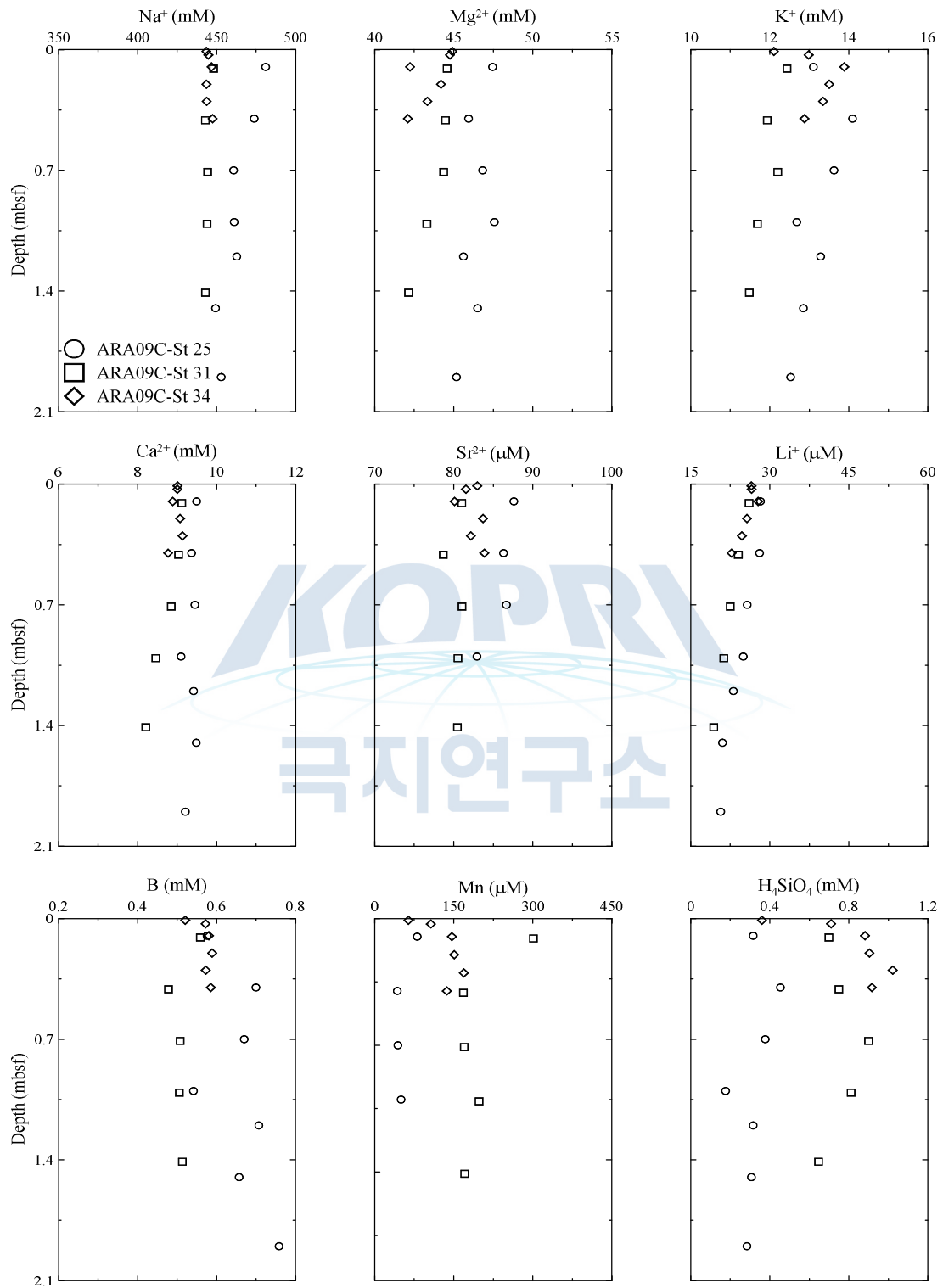


Figure 36. Downcore profile of Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , B, Mn, and H_4SiO_4 in the pore fluid from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, and ARA09C-St 34.

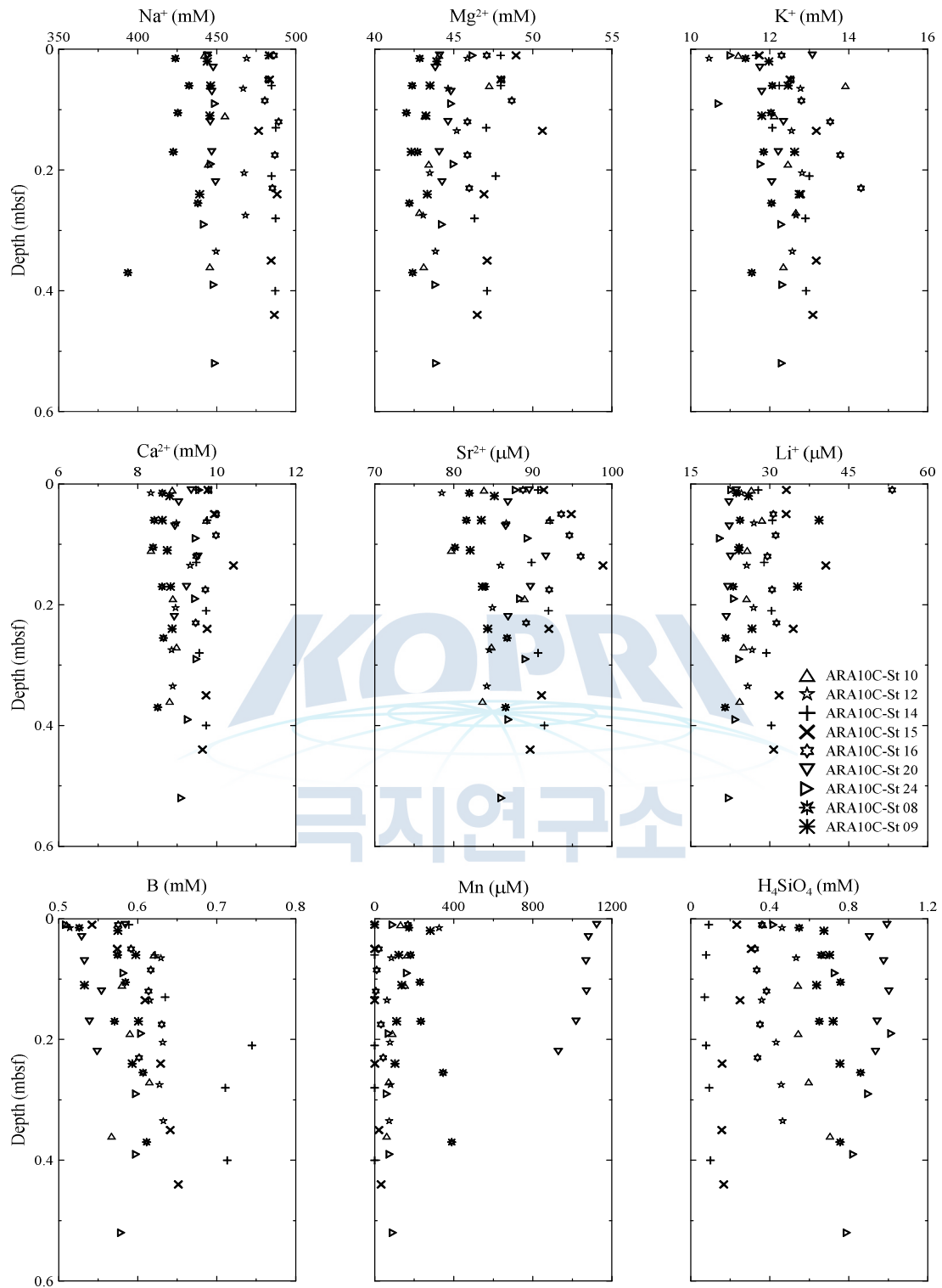


Figure 37. Downcore profile of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Li⁺, B, Mn, and H₄SiO₄ in the pore fluid from Site ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, ARA10C-St 20, ARA10C-St 24, ARA10C-St 08, and ARA10C-St 09.

동안 동시베리아해의 공극수를 채취한 정점들에서는 모두 SMTZ에 도달하지 못하였다. 따라서 이 정점들에서는 POCSR이 퇴적층내 유기물을 분해하는 우세한 지화학 작용이다. 분석한 공극수내 Mn와 Fe가 비교적 높게 관찰되는 것은 Mn/Fe 환원 작용이 채취한 퇴적물내에서 POCSR과 동시에 일어나 유기물을 분해하고 Mn/Fe를 주변 공극수에 방출하기 때문이다.

ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수내 Sr^{2+} 의 심도별 변화 양상은 공극수를 채취한 각 정점에서 채취한 심도에 관계없이 비교적 일정한 값을 갖거나 mid-depth maxima를 갖는다. 그러나 모든 공극수내 Li^+ 는 전반적으로 해수보다 약간 낮거나 비슷한 농도를 갖는다 (Fig. 37). 공극수내 B 농도는 공극수를 채취한 정점의 주변 해수 (0.1 mM)보다 높은 값을 보이며, 채취한 각 정점에 따라 공극수 채취 심도가 깊어질수록 비교적 일정한 B의 농도 값을 갖거나 약하게 증가한다 (Fig. 37). ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수의 Sr^{2+} , Li^+ 와 B 농도 역시 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 K^+ 농도처럼 공극수를 채취한 정점의 수심이 190 m 이상인 정점들이 수심이 50 m 미만인 정점들보다 높다 (Fig. 37).

공극수내 H_4SiO_4 농도는 공극수를 채취한 정점 주변 상부 해수의 H_4SiO_4 농도와 비슷하거나 높다. 특히 공극수를 채취한 정점의 수심이 50 m 미만인 정점들에서 분석한 공극수에서는 채취한 정점 상부 주변 해수보다 매우 높은 H_4SiO_4 농도를 갖는다 (Fig. 37). 또한 공극수내 H_4SiO_4 농도는 공극수를 채취한 정점의 수심이 50 m 미만인 정점들이 공극수를 채취한 정점의 수심이 190 m 이상인 정점들보다 높은 값을 갖는다.

ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수의 Mn과 Fe 농도는 H_4SiO_4 농도처럼 공극수를 채취한 정점의 수심이 50 m 미만인 정점들이 공극수를 채취한 정점의 수심이 190 m 이상인 정점들보다 높은 값을 갖는다 (Fig. 37). 특히 정점 ARA10C-St 20에서의 공극수내 Mn는 최대 1,120 μM 을 갖고 정점 ARA10C-St 24에서의 공극수내 Fe 농도는 최대 550 μM 을 갖는다 (Fig. 37). 관찰된 ARA10C Expedition에서 채취한 공극수내 높은 Mn과 Fe 농도는 ARA09C Expedition에서 채취한 공극수내 관찰되는 높은 Mn과 Fe 농도를 갖는 동일한 이유로 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서 Mn/Fe 환원 작용이 POCSR과 동시에 일어나 유기물을 분해하고 Mn/Fe를 주변 공극수에 방출하기 때문이다.

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 공극수

를 채취한 정점의 수심이 100 m보다 낮은 정점들에서 공극수내 B와 H_4SiO_4 농도는 공극수를 채취한 정점의 상부 해수보다 높은 농도를 갖는 것으로 관찰되었지만, 현재까지 분석한 공극수 및 가스 자료들을 이용하여 공극수가 높은 B와 H_4SiO_4 농도를 갖는 명확한 기작 규명을 할 수 없다. 퇴적물에서 채취한 공극수가 높은 B와 H_4SiO_4 농도를 갖는 가능한 기작들로는 Mn/Fe 환원 작용에 따른 water-rock interaction 또는 주변 담수 유입 영향 등이다. 향후 정확한 기작 규명을 위한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

(마) $^{87}Sr/^{86}Sr$

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 해수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 0.70912에서 0.70920의 범위를 갖고, 채취한 해수 심도에 관계 없이 비교적 일정한 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비를 갖는다 (Fig. 38). ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 모든 공극수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$

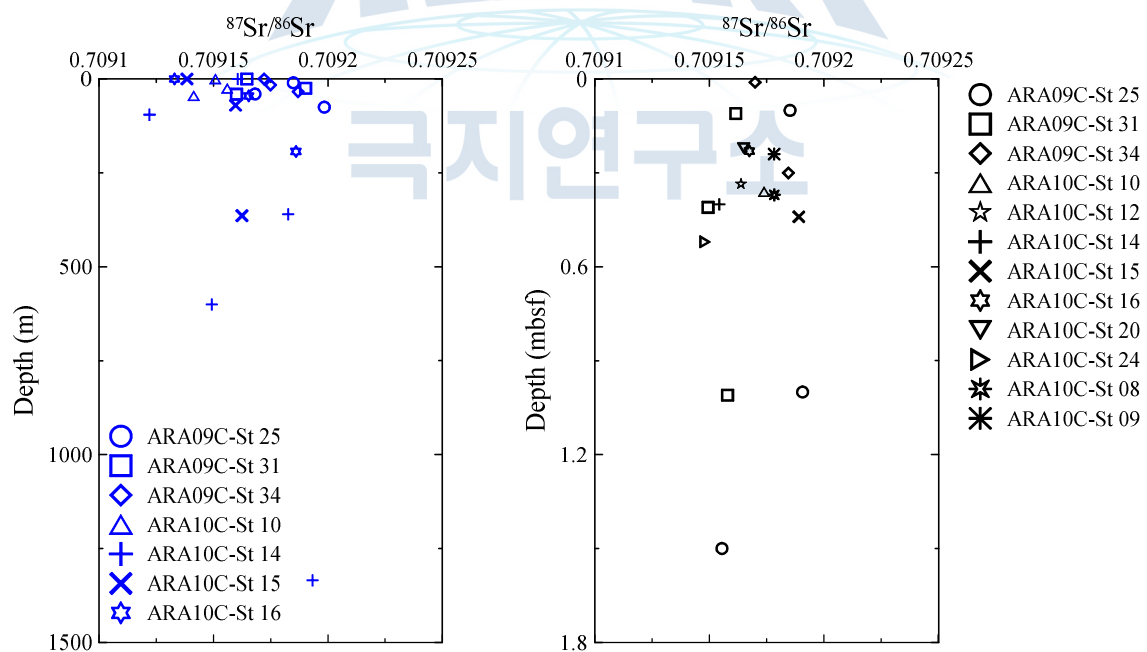


Figure 38. Downcore profile of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in the seawater and the pore fluid from Site ARA09C-St 25, ARA09C-St 31, ARA09C-St 34, ARA10C-St 10, ARA10C-St 12, ARA10C-St 14, ARA10C-St 15, ARA10C-St 16, ARA10C-St 20, ARA10C-St 24, ARA10C-St 08, and ARA10C-St 09.

비는 0.70914에서 0.70919의 범위를 갖고, 각 정점에서 채취한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 공극수 채취 심도에 관계없이 비교적 일정한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖는다 (Fig. 38). 또한 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수에서는 주요 양이온 분석 결과에서 관찰된 것처럼 공극수를 채취한 정점의 수심에 따른 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 차이가 관찰되지 않았다 (Fig. 38).

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 동일 정점에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 비슷하다. 따라서 분석한 동시베리아해 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 공극수가 주변 해수 기원이고 퇴적물이 해저면에 퇴적이후 퇴적물내에서 속성 작용이 상대적으로 미약하게 일어나 공극수내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 변하지 않았음을 지시한다.

2. 공기층 (HS)과 공극 가스 (VG)

ARA09C Expedition 기간 동안 척치해 아라온 마운드 (Box 1), 폭 마크 지역 (Box 2)과 동시베리아해 (Box 3)에서 채취한 퇴적물 코어를 이용한 HS 가스 분석 결과는 Table 8과 같다. 척치해 폭 마크 지역과 동시베리아해에서 채취하여 분석한 HS 가스내 CO_2 농도는 5,630 ppm vol. 이상으로 대기보다 약 10배 이상의 높은 CO_2 함량을 갖는 것으로 분석되었고, CH_4 농도는 10 ppm vol. 이하로 매우 낮고 C_2H_6 이상 (C_{2+})의 탄화수소 가스 성분은 모든 HS 시료들에서 검출하지 못하였다 (Table 8). ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 HS 시료들 역시 ARA09C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 HS 시료들과 유사한 특성을 보인다. ARA10C Expedition 기간 동안 동시베리아해에서 채취한 모든 HS 가스내 CO_2 농도는 2,050 ppm vol. 이상이고 CH_4 농도는 10 ppm vol. 이하로 매우 낮고 C_2H_6 이상의 탄화수소 가스 성분은 모든 HS 시료들에서 검출하지 못하였다. ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 척치해 폭 마크 지역과 동시베리아해에서 채취한 공극수의 분석 결과, 척치해 폭 마크 지역과 동시베리아해에서 채취한 모든 정점들은 SMTZ에 도달하지 못하였다 (Figs. 25, 29와 30). 따라서 분석한 척치해 폭 마크 지역과 동시베리아해의 HS 가스와 공극수 성분 결과는 이 연구 지역들에서 채취한 모든 정점들의 퇴적물 심도 내에서는 미생물들이 퇴적물내에 존재하는 유기물을 분해하여 CH_4 를 생성할 수는 ME 단계까지 도달하지 못하였음을 지시한다.

Table 8. HS gas results from the ARA09C Expedition and ARA10C Expedition.

Site	Depth (mbsf)	CH ₄ (ppm vol.)	C ₂ H ₆ (ppm vol.)	C ₃ H ₈ (ppm vol.)	CO ₂ (ppm vol.)	δ ¹³ C _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{C2H6} (‰)	δ ¹³ D _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{CO2} (‰)
ARA09C-St 01 ^a	0.20	8.7	n. d.	-	9756.9	-	-	-	-
	2.88	3.2	n. d.	-	12637.5	-	-	-	-
	4.37	7.3	n. d.	-	8216.5	-	-	-	-
ARA09C-St 14 ^f	0.20	8.7	n. d.	-	9756.9	-	-	-	-
	0.50	21.0	n. d.	-	6885.1	-	-	-	-
	0.80	9612.8	13.0	-	19034.4	-	-	-	-
ARA09C-St 19 ^a	4.80	3.2	n. d.	-	6381.0	-	-	-	-
ARA09C-St 25 ^a	1.9	8.2	n. d.	-	5629.2	-	-	-	-
ARA09C-St 31 ^a	1.45	3.7	n. d.	-	6257.9	-	-	-	-
ARA09C-St 34 ^a	0.40	8.1	n. d.	-	12175.4	-	-	-	-
ARA09C-St 04 ^b	0.10	114.7	2.1	0.2	1995.1	-74.1	-	-	-23.5
	0.50	157.2	3.4	0.2	2801.3	-76.2	-20.2	-	-40.1
	0.90	6679.1	36.0	2.8	4280.8	-74.0	-28.8	-	-47.4
	1.30	99934.4	106.9	3.3	5395.5	-55.7	-30.9	-187.1	-42.2
	1.70	69267.0	166.8	5.6	4138.3	-52.0	-31.4	-192.8	-36.0
	2.10	47374.8	58.1	1.6	4963.9	-51.2	-31.0	-191.8	-28.5
ARA09C-St 06 ^b	0.21	21803.9	18.5	1.1	3035.4	-43.7	-29.0	-188.0	-24.5
	0.61	21504.7	11.4	0.8	3681.8	-45.0	-29.8	-188.6	-16.2
	0.63	49132.0	12.4	1.1	4044.7	-45.5	-28.8	-186.6	-15.3
	1.03	29920.6	15.0	1.2	3184.0	-44.8	-28.9	-190.0	-13.2
	1.43	28957.5	10.4	1.0	3788.7	-44.7	-29.7	-186.8	-11.0
	1.83	25819.1	7.9	0.9	4752.6	-44.1	-29.3	-185.2	-9.2
	2.23	120694.5	28.1	1.8	3367.3	-44.8	-30.3	-186.4	-7.0
	2.43	30457.4	14.1	1.4	4469.2	-44.4	-30.7	-187.8	-6.7
ARA09C-St 07 ^b	0.60	4.3	1.4	1.7	871.8	-	-	-	-13.3
	1.10	16.2	0.4	0.1	848.9	-	-	-	-24.2
	1.60	177.7	2.5	0.2	1766.1	-63.6	-29.3	-	-37.7
	2.10	211.0	10.2	1.1	2685.8	-82.1	-28.9	-	-43.4
	2.60	367.8	13.4	1.2	3784.1	-85.4	-35.1	-	-46.7
	3.10	19299.1	34.6	2.2	6171.1	-68.2	-37.5	-	-46.2
	3.60	63531.2	38.0	1.7	6044.9	-57.9	-38.4	-182.9	-44.1
	4.10	60721.0	28.2	1.2	6121.2	-55.1	-38.7	-189.1	-42.3
ARA09C-St 08 ^b	0.86	13.1	0.2	0.4	2749.9	-	-	-	-16.1
	2.36	73.0	0.5	0.7	4309.9	-86.3	-	-	-21.4
	3.86	550.9	0.4	0.2	9499.7	-87.3	-	-	-26.0
	5.29	3278.4	1.1	2.9	6532.0	-95.7	-	-	-30.0
ARA09C-St 12 ^b	0.10	3.1	0.5	0.4	1270.9	-	-	-	-11.5
	0.60	40.0	1.3	0.2	1003.7	-	-	-	-29.3
	1.10	116.9	6.7	0.4	1908.1	-81.8	-18.1	-	-40.2
	1.60	49934.7	57.0	0.9	5533.4	-63.6	-29.0	-178.1	-44.3
	2.10	113976.5	124.6	1.2	5292.6	-52.2	-30.0	-190.9	-35.8
	2.60	40504.0	85.9	0.8	4394.8	-49.6	-30.2	-190.9	-32.3

(continued)

Site	Depth (mbsf)	CH ₄ (ppm vol.)	C ₂ H ₆ (ppm vol.)	C ₃ H ₈ (ppm vol.)	CO ₂ (ppm vol.)	δ ¹³ C _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{C2H6} (‰)	δ ¹³ D _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{CO2} (‰)
ARA09C-St 16 ^b	0.05	53433.6	123.9	2.3	4967.9	-50.2	-31.2	-194.2	-21.9
	0.30	35387.4	84.5	1.6	5461.5	-50.3	-31.8	-193.9	-21.1
	0.50	67433.1	120.9	1.2	4106.3	-51.2	-31.6	-194.4	-19.0
	0.70	82541.8	145.4	2.0	5211.9	-50.2	-32.0	-193.7	-16.3
	0.90	89401.2	127.7	1.5	5582.8	-49.6	-32.7	-192.1	-13.5
	1.10	37604.5	89.0	1.2	5027.8	-48.0	-33.3	-191.4	-10.3
	1.63	37050.3	57.7	1.1	4291.0	-47.2	-32.6	-188.8	-7.4
	1.83	65731.8	83.9	1.3	4854.1	-47.9	-32.7	-189.6	-6.6
	2.03	129333.8	146.6	2.0	5125.4	-48.0	-32.3	-189.2	-6.3
	2.23	54720.2	71.7	1.4	4327.3	-47.2	-32.3	-188.7	-6.1
	2.43	19733.5	58.9	0.6	2832.7	-46.6	-32.1	-191.0	-5.7
ARA10C-St 05 ^a	0.40	21.4	n. d.	n. d.	2966.8	-	-	-	-
	0.94	103.8	n. d.	n. d.	3581.4	-	-	-	-
	1.30	17077.0	19.1	n. d.	5131.0	-54.6	-36.0	-171.6	-28.0
	1.65	16952.0	18.9	n. d.	16255.8	-	-	-	-
	1.80	32511.0	20.0	n. d.	24180.3	-	-	-	-
	2.15	40422.0	22.8	n. d.	5736.1	-50.0	-38.1	-196.7	-22.3
ARA10C-St 06 ^a	0.75	1607.0	6.2	n. d.	522.2	-46.8	-33.3	-196.2	-16.3
	2.20	9256.1	8.4	n. d.	1350.1	-46.6	-32.1	-	-20.0
	4.50	15499.7	2.8	n. d.	636.8	-45.9	-36.8	-193.7	-14.4
ARA10C-St 07 ^a	0.10	51.8	n. d.	n. d.	32545.7	-	-	-	-
	0.40	48.8	n. d.	n. d.	71440.4	-	-	-	-
	0.90	1976.9	1.4	n. d.	95042.1	-47.0	-	-	-19.8
	1.15	7487.2	6.0	n. d.	243573.1	-	-	-	-
	1.35	8265.9	6.2	n. d.	5887.9	-48.9	-34.1	-	-
ARA10C-St 08 ^a	0.015	8.2	n. d.	n. d.	25554.9	-	-	-	-
	0.105	9.8	n. d.	n. d.	20181.8	-	-	-	-
	0.37	8.1	n. d.	n. d.	8264.5	-	-	-	-
ARA10C-St 10 ^a	0.015	4.7	n. d.	n. d.	2581.9	-	-	-	-
	0.19	8.0	n. d.	n. d.	2052.5	-	-	-	-
	0.36	7.5	n. d.	n. d.	4070.7	-	-	-	-
ARA10C-St 12 ^a	0.015	3.0	n. d.	n. d.	4770.0	-	-	-	-
	0.205	2.8	n. d.	n. d.	5743.5	-	-	-	-
	0.335	4.1	n. d.	n. d.	5026.2	-	-	-	-
ARA10C-St 20 ^a	0.03	4.5	n. d.	n. d.	7963.2	-	-	-	-
	0.12	8.9	n. d.	n. d.	5047.2	-	-	-	-
	0.22	8.0	n. d.	n. d.	3937.5	-	-	-	-
ARA10C-St 24 ^a	0.03	8.1	n. d.	n. d.	10522.1	-	-	-	-
	0.29	9.6	n. d.	n. d.	9948.5	-	-	-	-
	0.52	10.2	n. d.	n. d.	12651.2	-	-	-	-

* - : no measurement, ** n. d. : no detection

*** ^a : analyzed by KIGAM, ^b : analyzed by Kitami (data are modified from Kim et al. (2020))

아래온 마운드의 모든 정점들과 아래온 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08에서 채취한 HS 가스내 CO₂ 농도는 모두 500 ppm vol. 이상이다. CO₂ 농도는 해저면 부근에서 채취한 HS 가스에서 비교적 낮은 값을 갖는 것으로 분석되었고 HS 가스 채취 심도에 따른 뚜렷한 CO₂ 농도의 수직적인 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 HS 가스내 탄화수소 농도는 아래온 마운드의 모든 정점들과 배경 정점에서 뚜렷한 차이를 보인다 (Fig. 39; Table 8). ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 척치해 아래온 마운드 정점들에서 채취한 HS 가스내 CH₄ 농도는 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12와 정점 ARA09C-St 14의 천부에서는 매우 낮지만 (< 200 ppm vol.), 정점 ARA09C-St 04의 0.9 mbsf, 정점 ARA09C-St 07의 3.1 mbsf, 정점 ARA09C-St 12의 1.6 mbsf와 정점 ARA09C-St 14의 0.8 mbsf 부근에서는 CH₄ 농도가 급격히 증가하여 6,670 ppm vol. 이상이고 C₂H₆이 10 ppm vol. 이상으로 높게 검출되었고 C₃H₈도 소량으로 검출되었다 (Fig. 39; Table 8). 척치해 아래온 마운드 각 정점의 분석한 공극수내 SO₄²⁻ 농도를 이용하여 SMTZ 심도를 추정하면 정점 ARA09C-St 04에서는 1.2 mbsf이고, 정점 ARA09C-St 07에서는 3.4 mbsf이고, 정점 ARA09C-St 12에서는 1.6 mbsf이고, 정점 ARA09C-St 14에서는 1.1 mbsf이다. 이 정점들에서 분석한 HS 가스내 CH₄ 농도가 급격히 증가하는 심도는 각 정점의 SMTZ 부근이다. 일반적으로 SMTZ 하부에서는 ME에 의해 퇴적물내 유기물을 분해하는 작용이 일어나기 때문에 (Claypool and Kaplan, 1974; Berner, 1980; Borowski et al., 1996, 1997; Whiticar, 1999), 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07, 정점 ARA09C-St 12와 정점 ARA09C-St 14의 SMTZ 부근에서 HS 가스내 CH₄ 농도가 급격히 증가하는 결과는 이 정점들이 ME 단계까지 도달하였음을 지시한다.

ARA10C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 척치해 아래온 마운드의 정점 ARA10C-St 05와 정점 ARA10C-St 07에서 채취한 HS 가스내 탄화수소 농도는 ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 척치해 아래온 마운드 정점들에서 채취한 HS 가스와 유사한 특성을 보인다. 정점 ARA10C-St 05와 정점 ARA10C-St 07에서 채취하여 분석한 HS 가스내 CH₄ 농도는 천부에서는 매우 낮지만 (< 60 ppm vol.), 정점 ARA10C-St 05의 1.30 mbsf와 정점 ARA10C-St 07의 1.15 mbsf 부근에서는 HS 가스내 CH₄ 농도가 급격히 증가하여 7,487 ppm vol. 이상이고 에탄이 6 ppm vol. 이상으로 높게 검출되었

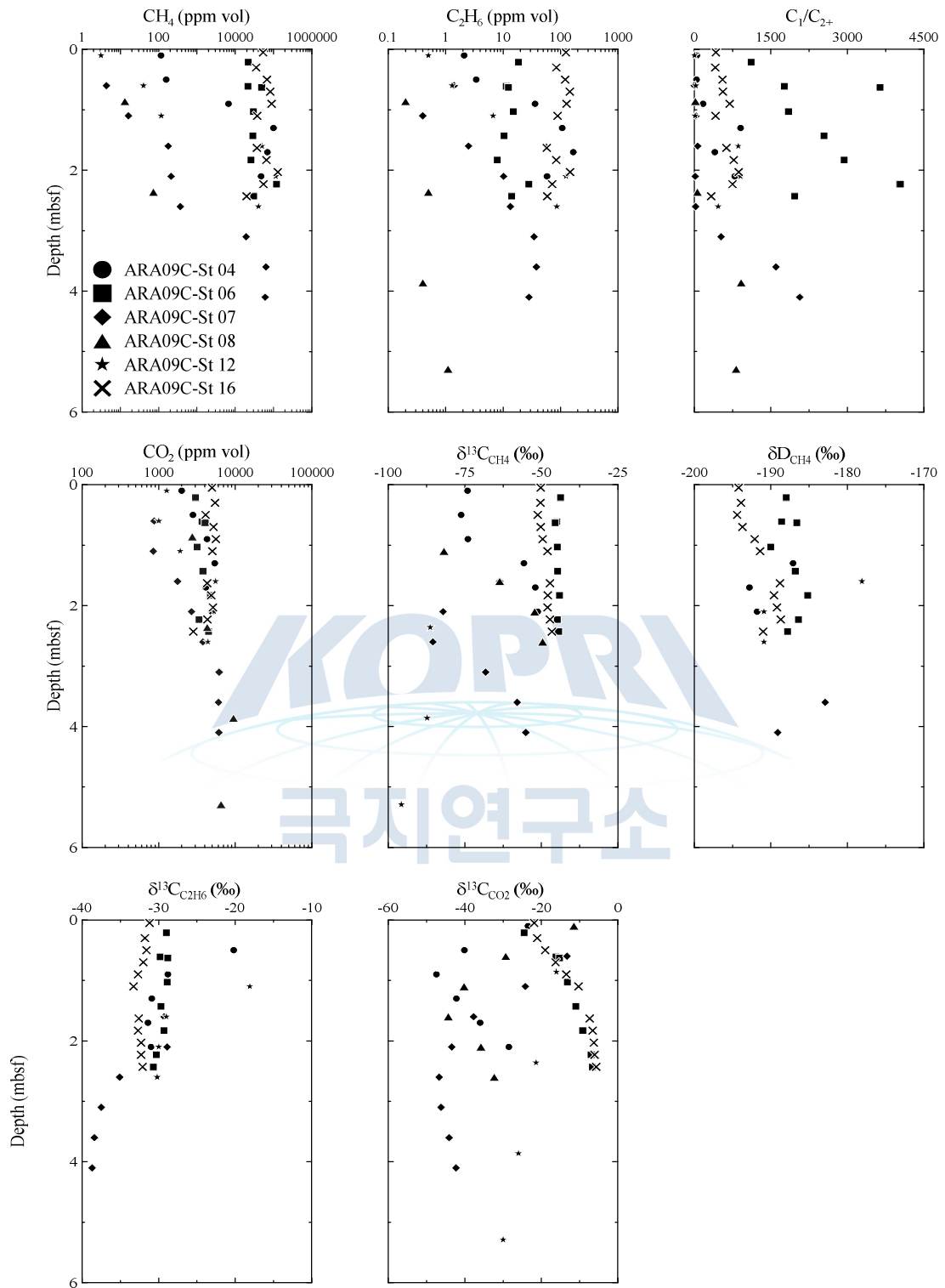


Figure 39. Downcore profile of CH₄, C₂H₆, C₁/C₂₊, δ¹³C_{CH₄}, δD_{CH₄}, δ¹³C_{C₂H₆}, and δ¹³C_{CO₂} in the HS gas from Site ARA09C-St 04, ARA09C-St 06, ARA09C-St 07, ARA09C-St 08, ARA09C-St 12, and ARA09C-St 16.

다 (Fig. 39; Table 8). 따라서 척치해 아라운 마운드 정점 ARA10C-St 05와 ARA10C-St 07에서 분석한 CH₄ 농도는 각각 심도 1.3 mbsf와 1.15 mbsf 이하에서 ME 단계에 도달하였기 때문에, 이 정점들의 SMTZ 심도는 각각 심도 1.3 mbsf와 1.15 mbsf 부근이라고 추정할 수 있다. 그러나 정점 ARA10C-St 05와 ARA10C-St 07의 분석한 모든 공극수내 SO₄²⁻ 농도가 2 mM 이상으로 검출되어 (Fig. 13). 공극수의 SO₄²⁻ 분석 결과만을 바탕으로 하였을 때 두 정점은 SMTZ에 도달하지 못하였다. 이와 같이 공극수의 SO₄²⁻ 농도와 HS 가스내 CH₄ 농도를 이용하여 추정된 STMZ 심도가 불일치하는 원인으로는 퇴적물 코어 채취시 또는 공극수 채취시 주변 해수에 의해 공극수가 오염되었기 때문이다.

ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트를 채취한 척치해 아라운 마운드 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서도 공극수의 SO₄²⁻ 농도와 HS 가스내 CH₄ 농도에 의한 STMZ 심도가 불일치하는 결과가 관찰된다. 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서는 채취한 HS 시료들 중 가장 천부에서 채취한 0.21 mbsf와 0.05 mbsf의 HS 가스내 CH₄ 농도는 21,000 ppm vol. 이상으로 매우 높지만 (Fig. 39; Table 8), 공극수의 SO₄²⁻ 농도는 위 두 정점에서 채취한 모든 공극수 시료들에서 검출되었고 수직적인 변화 양상이 관찰되지 않는다 (Fig. 11). 따라서 HS 가스의 분석한 CH₄ 농도만으로 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 SMTZ를 추정하면 각각 0.21 mbsf와 0.05 mbsf 부근이다. 이러한 공극수의 SO₄²⁻ 농도와 HS 가스내 CH₄ 농도를 이용하여 추정된 STMZ 심도가 불일치하는 원인은 가스 하이드레이트가 코어 채취시 해리되면서 주변 해수 또는 가스 하이드레이트에 의해 방출되는 담수에 의해 공극수가 오염되었기 때문이다.

아라운 마운드 정점들중 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 정점 ARA09C-St 04와 가스 하이드레이트를 발견한 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 VG를 채취하여 가스 성분 및 농도를 분석하였다. 분석한 VG의 CO₂ 농도는 4,510 ppm vol. 이하이다 (Table 9). VG의 탄화수소 가스는 대부분 CH₄이고, C₂H₆ 이상의 탄화수소 가스는 소량으로 검출된다. VG의 탄화수소 가스 농도를 자세히 살펴보면, CH₄와 C₂H₆ 농도는 각각 900,000 ppm vol.과 200 ppm vol. 이상으로 분석되었고 C₃H₈ 농도가 소량으로 검출되었다. 아라운 마운드의 동일 정점에서 채취한 VG와 HS 가스내 탄화수소 농도를 비교하면 VG가 HS 가스보다 더 높은 CH₄ 농도와 C₂H₆ 농도를 갖는다 (Tables 8과 9).

Table 9. VG gas results from the ARA09C Expedition (modified from Kim et al. (2020)).

Site	Depth (mbsf)	CH ₄ (ppm vol.)	C ₂ H ₆ (ppm vol.)	C ₃ H ₈ (ppm vol.)	CO ₂ (ppm vol.)	δ ¹³ C _{CH₄} (‰)	δ ¹³ C _{C₂H₆} (‰)	δ ¹³ D _{CH₄} (‰)
ARA09C-St 04	1.81	918667.7	218.8	2.4	4504.8	-53.4	-42.1	-192.7
ARA09C-St 06	0.63	908957.7	227.0	0.6	3039.5	-46.8	-30.8	-193.8
ARA09C-St 16	1.12	916314.2	2651.2	4.8	1375.3	-50.9	-32.1	-197.7
	1.46	931025.6	2433.3	3.1	1637.0	-49.7	-32.2	-197.5

아래온 마운드에서 채취한 VG내 CH₄ 농도는 VG를 채취한 정점의 가스 하이드레이트 존재 유무에 관계없이 VG를 채취한 정점들에서 비슷한 농도를 갖는다. 그러나 가스 하이드레이트가 코어내에 존재하여 BG를 채취한 인접 구간에서 VG를 채취한 정점 ARA09C-St 16에서는 다른 아래온 마운드 정점들에 비해 VG내 C₂H₆ 농도가 약 10배 정도 높다 (Table 9). 그러므로 정점 ARA09C-St 16에서 관찰된 VG내 높은 C₂H₆ 농도는 가스 하이드레이트가 퇴적물 코어 채취시 또는 VG 시료 채취시 해리되어 VG 성분에 영향을 준 것으로 사료된다.

해양 퇴적물내 존재하는 탄화수소 가스는 생물 기원 (biogenic)과 열 기원 (thermogenic)에 의해 생성된다. 생물 기원 탄화수소 가스는 대부분 CH₄ (C₁)가 주요 성분이고 C₂H₆이 소량으로 함유되어 있는 반면, 열 기원 탄화수소 가스는 생물 기원 탄화수소 가스에 비해 C₂₊ 이상 가스들의 함유량이 높다. 따라서 분석한 가스내 탄화수소 성분비 (C₁/C₂₊)를 이용하여 탄화수소 가스 기원을 추정할 수 있다. 일반적으로 생물 기원 탄화수소의 C₁/C₂₊는 300 이상의 값을, 열 기원 탄화수소는 300 이하의 값을 갖는다 (Whiticar et al., 1986; Whiticar, 1999; Pohlman et al., 2009; Kim et al., 2011, 2012; Choi et al., 2013). 아래온 마운드 정점들의 SMTZ 하부에서 채취하여 분석한 모든 HS 가스들과 VG내 탄화수소 성분은 CH₄가 우세하게 검출되고, C₂H₆과 C₃H₈이 소량으로 검출된다 (Tables 8과 9). 분석한 HS 가스들과 VG내 탄화수소 성분 및 농도를 이용하여 C₁/C₂₊를 계산하면 173에서 5,535의 범위를 갖고, 대부분은 300 이상이다 (Fig. 37). 따라서 아래온 마운드 정점들중 SMTZ

하부에서 채취한 모든 HS 가스들과 VG내 분석한 탄화수소 비만을 이용하여 탄화수소의 기원을 추정하면, 탄화수소는 생물 기원 가스임을 지시한다.

아래온 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08의 HS 가스내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 각각 -96‰에서 -86‰의 범위와 -30‰에서 -16‰의 범위를 가지며, HS 가스를 채취한 심도가 깊어질수록 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 감소한다 (Fig. 39; Table 8). 반면에 아래온 마운드 퇴적물 코어 채취 정점들중 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07과 정점 ARA09C-St 12의 HS 가스내 최소 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 각각 0.9 mbsf, 2.6 mbsf, 1.1 mbsf에서 -74‰와 -47‰, -85‰와 -47‰, -82‰와 -41‰를 갖는다 (Fig. 39; Table 8). 전반적으로 이 정점들의 HS 가스내 최소 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비를 갖는 심도는 SMTZ 부근이고, SMTZ 하부에서는 채취 심도가 깊어질수록 분석한 HS 가스내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비가 증가하고 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 대부분 -55‰와 -40‰보다 큰 값을 갖는다 (Fig. 39; Table 8). 정점 ARA09C-St 04, 정점 ARA09C-St 07과 정점 ARA09C-St 12에서 분석한 HS 가스내 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 비는 -193‰에서 -178‰의 범위를 가지며 HS 가스 채취 심도에 따른 뚜렷한 수직적인 변화 경향성이 관찰되지 않는다 (Fig. 39; Table 8). 이 정점들의 HS 가스내 분석한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 -39‰에서 -18‰의 범위를 가지며 HS 가스의 채취 심도가 깊어질수록 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 감소한다 (Fig. 39; Table 8). 비록 분석한 HS 가스내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 결과가 제한적이지만, 정점 ARA10C-St 05와 정점 ARA10C-St 07의 HS 가스내 최소 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 각각 1.3 mbsf와 1.35 mbsf 근처에서 갖고 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 -55‰와 -28‰보다 큰 값을 갖는다 (Table 8). 이 정점들의 HS 가스내 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 비는 -197‰에서 -172‰의 범위를 가지며, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 -38‰에서 -34‰의 범위를 갖는다 (Table 8).

아래온 마운드의 정점들중 가스 하이드레이트를 발견한 정점 ARA09C-St 06, 정점 ARA09C-St 16과 정점 ARA10C-St 06에서 채취한 HS 가스내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 HS 가스 채취 심도에 따른 뚜렷한 수직적인 변화 경향성이 관찰되지 않고, 분석한 모든 HS 가스 시료들에서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 비는 - 각각 50‰, -25‰, -197‰와 -37‰보다 큰 값을 갖는다 (Fig. 39; Table 8). 아래온 마운드의 정점들에서 채취하여 분석한 VG내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 각각 -54‰에서 -47‰의 범위를, -198‰에서 -193‰의 범위를, -42‰에서 -31‰의

범위를 가진다 (Table 9). 전반적으로 아라온 마운드의 정점들에서 채취하여 분석한 VG내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 아라온 마운드의 각 정점 STMZ 하부에서 채취하여 분석한 HS 가스내 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비와 유사한 값을 갖는다 (Tables 8과 9).

아라온 마운드의 정점들 및 배경 정점에서 채취하여 분석한 HS 가스 및 VG의 CH_4 기원을 규명하기 위해 C_1/C_{2+} 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 의 상관관계도를 도시하였다 (Fig. 40). 일반적으로 CH_4 가 생물 기원인 경우 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 비는 각각 -110% 에서 -50% 와 -400% 에서 -100% 의 범위를 가지고, CH_4 가 열 기원인 경우 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 비는 각각 -50% 에서 -20% 와 -27% 에서 -50% 의 범위를 갖는다 (Whiticar, 1999; Kim et al., 2012, 2020). 아라온 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08에서 채취한 HS 가스내 CH_4 는 대부분 CH_4 가 생물 기원인 영역에 위치하지만, 다른 아라온 마운드 정점들에서 채취한 HS 가스 및 VG내 CH_4 는 대부분 생물 기원 CH_4 와 열 기원 CH_4 를 지시하는 영역 밖에 위치한다. 반면에 아라온 마운드의 정점들에서 채취한 모든 VG 시료들의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 의 상관관계도에서 CH_4 는 열 기원 영역에 위치한다 (Fig. 40). 따라서 VG내 CH_4 는 열 기원 CH_4 가스임을 지시한다. 해저면 표층에서 높은 CH_4 가스 유동량을 확인한 Gulf of Mexico, offshore Vancouver, offshore Svalbard의 해저면 천부 (< 6 mbsf)에서 채취한 VG내 CH_4 의 기원 역시 아라온 마운드 정점들에서 채취하여 분석한 VG처럼 열 기원 CH_4 가스로 보고되었다 (Milkov et al., 2005; Pohlman et al., 2005; Plaza-Faverola et al., 2017). 그러나 아라온 마운드에서 채취한 HS 가스 시료의 분석한 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 의 상관관계도를 이용한 CH_4 기원은 HS 가스를 채취한 아라온 마운드의 각 정점 및 HS 가스 채취 심도에 따라 크게 세 그룹으로 분류할 수 있다. 첫 번째 그룹은 정점 ARA09C-St 12의 표층에서 1.6 mbsf까지 채취한 HS 가스로 CH_4 의 기원은 생물 기원이다 (Fig. 40; Table 8). 두 번째 그룹은 정점 ARA09C-St 04의 1.3 mbsf, 정점 ARA09C-St 07과 정점 ARA10C-St 05의 1.3 mbsf에서 채취한 HS 가스로 CH_4 가 생물 기원과 열 기원의 혼합 기원을 갖는다 (Fig. 40; Table 8). 세 번째는 정점 ARA09C-St 04의 1.7 mbsf 이하, 정점 ARA09C-St 12의 2.1 mbsf 이하, ARA10C-St 05의 2.15 mbsf에서 채취한 HS 가스 시료들과 가스 하이드레이트를 발견한 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 모든 HS 가스 시료들로서 CH_4 가 열 기원이다 (Fig. 40; Table 8). 관찰된 아라온 마운드에서 채취한 HS 가스 시료들내

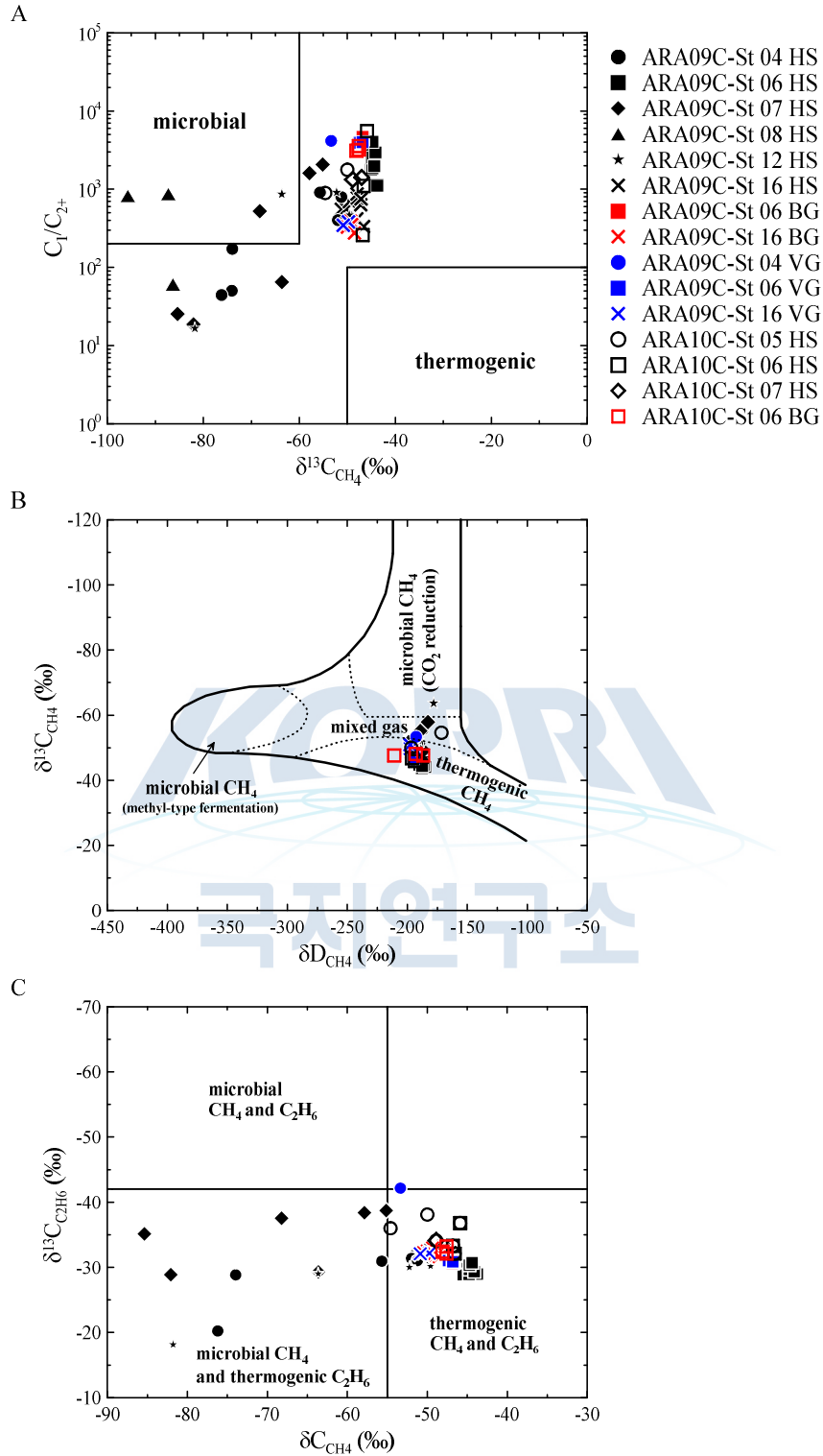


Figure 40. A) Bernard diagram (after Bernard et al., 1978), B) $\delta^{13}C_{CH_4}$ versus δD_{CH_4} diagram (adapted from Whiticar, 1999), and C) $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ versus $\delta^{13}C_{CH_4}$ of all gases samples from the ARAON Mounds (adapted from Milkov et al., 2005).

CH₄ 기원이 HS 가스를 채취한 정점 및 채취 심도에 따라 서로 다른 CH₄ 기원을 갖는 결과는 아라운 마운드에서 퇴적물 코어내 함유된 CH₄ 가스 기원이 수직 및 수평으로 급격히 변화했음을 지시한다.

아라운 마운드 부근에서 측정한 지열 자료를 이용하여 아라운 마운드에서 관찰되는 열 기원 CH₄의 생성 심도를 추정하면 해저면으로부터 약 1 km 이상에 위치하는 심부 퇴적층이다 (Kim et al., 2020). 아라운 마운드의 각 정점들에서 퇴적층 심부에서 상부로 이동하는 열 기원 CH₄의 상부 유동량이 서로 차이가 나기 때문에 아라운 마운드 각 정점의 SMTZ 하부에서는 전반적으로 열 기원 CH₄가 우세하고 STMZ 상부에서는 생물 기원이 우세하다. 그러나 아라운 마운드 각 정점의 STMZ 근처에서는 상부의 생물 기원 CH₄ 및 하부의 열 기원 CH₄가 STMZ로 상부 이동하여 혼합되면서 생물 기원 CH₄와 열 기원 CH₄가 혼합한 CH₄ 기원을 갖는다.

아라운 마운드에서 채취한 HS 가스와 VG내 모든 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 값은 -42‰보다 높고, 최대 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 SMTZ 상부에서 관찰된다 (Figs. 39와 40; Tables 8과 9). 이러한 결과는 HS 가스와 VG내 C₂H₆이 주로 열 기원 C₂H₆임을 지시한다.

유기물이 해저면 퇴적층에 매몰된 후 catagenesis에서 생성된 열 기원 CH₄는 일반적으로 C₂₊ 이상의 탄화수소 가스를 많이 함유하고 있기 때문에 C₁/C₂₊가 100 미만의 값을 갖는다. 실제로 Gulf of Mexico와 offshore Vancouver의 천해에서 채취한 VG 가스의 C₁/C₂₊가 대부분 10보다 작다 (Milkov et al., 2005; Pohlman et al., 2005; Kim et al., 2020). 그러나 아라운 마운드에서 채취하여 분석한 대부분의 HS 가스와 VG 시료들은 300보다 큰 C₁/C₂₊ 값을 갖는다 (Tables 8과 9). 아라운 마운드에서 관찰한 높은 C₁/C₂₊ 값은 분석한 HS 가스들과 VG내 CH₄ 및 C₂H₆가 열 기원을 지시하는 가스 동위원소 특성과 일치하지 않는다. 따라서 분석한 HS 가스들과 VG내 높은 C₁/C₂₊는 탄화수소 가스들이 심부에서 생성된 후 해저면으로 상부 이동하면서 심한 가스 생성후 작용 (post-genectic process)을 받았음을 지시한다. 탄화수소가 퇴적층 심부에서 생성된 후 탄화수소 가스의 조성 및 동위원소 특성은 물리적 (기상 또는 액상에서의 흡착/탈착 및 확산) 또는 화학적 (bacterial 및 thermal 변화) 과정에 의해 심하게 변한다 (James and Burns, 1984; Prinzhofer and Pernaton, 1995, 1997). 일반적으로 탄화수소가 열 기원에 의해 생성된 후, C₂₊ 이상의 가스들이 열분해 (thermal cracking)에 의해 분해되어 CH₄가 생성되면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 는 -30‰보다 높은 값을 갖는다 (Milkov and Etiope, 2018). 그러나 분석한 아라운 마

운드의 모든 HS 가스와 VG의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 는 -30‰보다 낮기 때문에, 아라운 마운드의 HS 가스와 VG내 CH_4 는 열 기원 C_{2+} 이상의 가스들의 생성후 열 분해 작용에 의해 CH_4 가 생성되지 않았음을 지시한다. 열 기원 탄화수소 가스가 심부 퇴적물에서 생성한 후 해저면으로 상부 이동하는 동안 탄화수소 가스는 퇴적층내 존재하는 미생물들의 작용에 의해 탄화수소 성분 및 동위원소 비가 심하게 변화할 수 있다 (Schoell, 1984a, 1984b, 1988; Price and Schoell, 1995). 열 기원 탄화수소 가스내 C_{2+} 이상 가스들이 CH_4 보다 일반적으로 미생물 작용에 의해 우선적으로 제거되고, 이러한 미생물 관련 작용의 결과로 잔류한 탄화수소 가스내 ^{13}C 의 함량은 높다 (James and Burns, 1984). 실제로 아라운 마운드에 채취한 HS 가스내 최대 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비가 SMTZ 상부에서 관찰되는 결과는 아라운 마운드에서 탄화수소 가스가 가스 생성후 미생물 작용에 의해 영향을 받았음을 지시하는 직접적인 증거이다 (Fig. 39; Tables 8과 9). 일반적으로 해저 퇴적물에서는 SMTZ 부근에서 AOM에 의해 탄화수소 가스중 주로 CH_4 가 많이 소비되어 SMTZ 부근에서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 가 최솟값을 갖지만, C_2H_6 는 AOM에 의해 영향을 덜 받는다. 그러므로 탄화수소 가스가 가스 생성후 작용을 받으면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 SMTZ 상부에서 최댓값을 갖는다. 따라서 전반적으로 아라운 마운드 탄화수소 가스는 심부에서 생성된 열 기원 탄화수소 가스들이 해저면으로 상부 이동하는 동안 미생물에 의해 영향을 심하게 받아 높은 C_1/C_{2+} 와 SMTZ 상부에서 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 를 갖는다.

3. 가스 하이드레이트 해리 가스 (BG)

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 아라운 마운드 정점들에서 채취한 BG의 분석 결과, 정점 ARA09C-St 06, 정점 ARA09C-St 16과 정점 ARA10C-St 06에서 채취한 BG의 탄화수소 가스는 대부분 CH_4 로 구성되었고 C_2H_6 이상의 가스가 소량으로 검출되었다 (Table 10). 그러나 분석한 BG내 탄화수소 농도는 각 정점별로 매우 큰 차이를 보인다. CH_4 농도는 정점 ARA09C-St 06에서는 354,631 ppm vol.에서 876,355 ppm vol.의 범위를, 정점 ARA09C-St 16에서는 645,596 ppm vol.에서 917,488 ppm vol.의 범위를, 정점 ARA10C-St 06에서는 155,664 ppm vol.에서 361,232 ppm vol.의 범위를 갖는 것으로 분석되었다 (Table 10). 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16에서 동일 정점의 동일 심도에서 채취한 BG의 CH_4 함량은 시료를 채취한 장소 (쇄빙선 아라운 선상 vs. UNIST 실

협실)에 따라 서로 다른 농도를 가지고 있다. 특히 정점 ARA09C-St 06에서는 ARA09C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아라온 선상에서 채취한 BG 시료들이 UNIST 실험실에서 채취한 BG 시료보다 높은 CH₄ 농도를 갖는다 (Table 10). 이와 같이 동일 정점 동일 심도의 BG 시료에서 BG 시료의 채취 장소에 따라 CH₄ 농도가 서로 다른 원인으로는 ARA09C Expedition시 가스 하이드레이트 실물을 채취한 후 장기간 액체 질소에 보관하여 실험실에서 BG를 채취할 때 가스 하이드레이트의 탄화수소 성분이 액체 질소에 보관되어 있는 동안 변질되었기 때문으로 추정되어진다. 각 정점에서 채취한 BG내 C₂H₆ 이상의 탄화수소 농도는 CH₄와 강한

Table 10. The analyzed results of BG from the ARA09C Expedition and ARA10C Expedition.

Site	Depth (mbsf)	CH ₄ (ppm vol.)	C ₂ H ₆ (ppm vol.)	C ₃ H ₈ (ppm vol.)	CO ₂ (ppm vol.)	δ ¹³ C _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{C2H6} (‰)	δ ¹³ D _{CH4} (‰)	Sampling
ARA09C -St 06	2.58 ^a	872592.0	201.1	0.6	222.9	-46.7	-30.7	-192.6	Onboard
	2.58 ^a	876354.8	196.0	0.5	122.7	-46.9	-30.6	-193.0	
	2.58 ^a	740613.4	158.3	0.4	29.2	-46.8	-31.1	-192.6	
	2.58 ^a	354,630.9	104.3	3.5	1,276.5	-	-	-	Lab
ARA09C -St 16	0.52 ^a	892364.2	2535.6	3.8	30.2	-49.1	-32.1	-196.2	Onboard
	0.79 ^a	645595.8	1878.2	3.3	78.4	-50.5	-32.3	-197.6	
	0.9 ^a	850778.9	2600.9	5.9	64.6	-50.0	-32.5	-197.3	
	1.19 ^a	871101.9	2235.3	2.7	42.8	-49.3	-33.0	-196.3	
	2.43 ^a	879464.9	2535.7	4.1	229.0	-49.0	-31.8	-196.4	
	2.43 ^a	877254.3	2508.6	3.9	181.7	-48.9	-31.8	-197.0	
	2.43 ^a	782858.8	2831.0	5.2	75.0	-48.5	-32.1	-196.1	
	2.43 ^a	879016.1	3182.8	6.6	208.3	-48.5	-31.6	-196.3	
2.43 ^b	917487.7	3780.0	7.9	1,847.9	-	-	-	Lab	
ARA10C -St 06	Top ^b	155663.9	43.7	n. d.	2581	-47.6	-33.2	-210.9	Onboard
	Middle ^b	361232.4	116.0	n. d.	11138	-48.1	-32.4	-193.0	
	Bottom ^b	292550.6	91.3	n. d.	3107	-47.6	-32.1	-186.8	

* - : no measurement

** ^a : analyzed by Kitami, ^b : analyzed by KIGAM (data are modified from Kim et al. (2020))

양의 상관관계를 보인다.

분석한 BG의 탄화수소 농도를 이용하여 BG의 C_1/C_{2+} 를 계산하면, 정점 ARA09C-St 06은 3,290에서 4,667의 범위를, 정점 ARA09C-St 16은 242에서 389의 범위를, 정점 ARA10C-St 06은 3,204에서 3,562의 범위를 갖는다 (Table 10). 동일 정점에서 채취한 BG 시료들은 비교적 일정한 C_1/C_{2+} 를 갖고, ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 아라온 마운드에서 채취한 HS 가스 및 VG처럼 BG의 C_1/C_{2+} 가 300보다 크다. 따라서 아라온 마운드에서 채취한 세 정점들의 BG내 탄화수소 성분 및 농도를 이용하여 CH_4 의 기원을 추정하면, CH_4 는 열 기원 CH_4 가스보다 생물 기원 CH_4 가스임을 지시한다.

가스 하이드레이트 구조 (geometry)는 가스 하이드레이트 생성시 물 분자 구조내 포함되는 가스 성분에 의해 결정된다. 구조 I (S_I) 가스 하이드레이트는 물 분자 구조내에 99% 이상이 CH_4 이고 C_2H_6 이 미량으로 함유되어 있다. 반면에 구조 II (S_{II})와 구조 H (S_H) 가스 하이드레이트는 유기물 또는 기름의 열분해 작용에 의해 형성된 CH_4 와 1% 이상의 C_2-C_5 탄화수소 가스가 물 분자 구조 내에 함유되어 있는 구조이다 (Brooks et al., 1984; Sassen and MacDonald, 1994). 전기한 바와 같이 정점 ARA09C-St 06, 정점 ARA09C-St 16과 ARA10C-St 06의 BG의 탄화수소 가스 성분은 대부분 CH_4 로 구성되어 있고 미량으로 C_2H_6 과 C_3H_8 가스를 함유하고 있다 (Table 10). 따라서 정점 ARA09C-St 06, 정점 ARA09C-St 16과 ARA10C-St 06에서 분석한 BG 성분을 이용하여 이 정점들에 존재하는 가스 하이드레이트 구조를 추정하면, 세 정점들에서 채취한 가스 하이드레이트는 모두 S_I 구조가 우세하고 미량으로 S_{II} 가 존재하는 것으로 사료된다.

정점 ARA09C-St 06, 정점 ARA09C-St 16과 ARA10C-St 06의 BG 가스 성분 분석 결과와 달리 동위원소 비는 분석한 모든 BG 시료들에서 비교적 일정한 값을 갖는다. 세 정점들에서 채취한 BG 시료들의 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 비는 -51‰에서 -46‰의 범위를 $\delta^{13}D_{CH_4}$ 비는 -211‰에서 -187‰의 범위를 갖고, $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 비는 -34‰에서 -30‰의 범위를 갖는다 (Table 10). 아라온 마운드 정점들에서 채취한 BG 시료들의 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 와 δD_{CH_4} 의 상관관계도를 이용하여 CH_4 가스의 기원을 규명하면, 모든 BG 시료들의 CH_4 가스는 열 기원인 영역에 위치한다 (Fig. 40; Table 10). 또한 모든 BG 시료들의 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 비 역시 열 기원 C_2H_6 영역에 위치한다. 따라서 아라온 마운드 정점들에서 채취하여 분석한 모든 BG내 CH_4 와 C_2H_6 은 열 기원이다 (Fig. 40;

Table 10). 아라온 마운드 BG의 탄화수소 기원 결과는 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 아라온 마운드 정점들에서 채취한 VG와 SMTZ 하부에서 채취한 HS 가스내 CH₄와 C₂H₆의 기원이 심부 퇴적물에서 생성된 열 기원 가스인 것과 일치한다.

아라온 마운드의 세 정점들에서 채취한 BG 가스내 CO₂의 농도는 29 ppm vol.에서 11,138 ppm vol. 미만으로 분석되었다 (Table 10). 정점 ARA09C-St 06과 정점 ARA09C-St 16의 동일 정점의 동일 심도에서 채취한 BG의 CO₂의 농도는 시료를 실험실에서 준비한 것이 ARA09C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아라온 선상에서 준비한 것보다 최소 5배 이상 높았다 (Table 10). 전기한 바와 같이 실험실에서 준비한 BG내 CO₂ 농도가 높은 이유로는 ARA09C Expedition 기간 동안 가스 하이드레이트 실물을 채취한 후 장기간 액체 질소에 보관하여 일부 가스 하이드레이트 시료내 CO₂ 함량이 보관기간동안 변질된 것으로 생각되어진다.

4. 아라온 마운드 SMTZ 부근 탄소 순환

ARA09C Expedition 기간 동안 아라온 마운드의 공극수와 가스 특성을 비교하기 위한 배경 정점으로 아라온 마운드 밖에 위치한 정점 ARA09C-St 08에서 공극수와 HS 가스를 취득하였다. 정점 ARA09C-St 08의 공극수내 SO₄²⁻ 농도는 심도가 깊어질수록 서서히 직선적으로 감소하였지만 채취 코어 길이 내에서 SO₄²⁻ 농도가 0 mM에 도달하지 못하였다. 그러나 아라온 마운드의 다른 정점들에 비해 정점 ARA09C-St 08에서 채취한 공극수는 Mn와 Fe 농도가 상대적으로 높게 관찰되었다. 또한 HS 가스내 CH₄ 농도는 아라온 마운드의 SMTZ에 도달한 다른 정점들에 비해 매우 낮은 농도를 갖는다 (< 3,000 ppm vol.). 따라서 정점 ARA09C-St 08에서는 하부에서 상부로 이동하는 가스 유동량이 다른 아라온 마운드 정점들에 비해 매우 낮아 채취한 퇴적물 코어 길이 내에서는 Mn/Fe 환원 작용 및 POCSR이 우세하게 일어난다.

정점 ARA09C-St 08에서 비해 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 공극수 및 HS, VG, BG 가스 결과는 정점 ARA09C-St 08과 매우 다른 특성을 보인다. 아라온 마운드의 코어 채취 정점들은 심부에서 상부로 이동하는 탄화수소 가스 유동량이 정점 ARA09C-St 08에서 비해 매우 높아 공극수의 SO₄²⁻ 및 alkalinity 농도가 하부에서 상부로 이동하는 가스

유동량에 의해 영향을 많이 받아 채취한 퇴적물 코어 길이가 6 m 이내이지만 공극수 채취 심도에 따른 명확한 SO_4^{2-} 및 alkalinity의 농도 기울기 변화가 관찰된다. 이러한 채취 심도에 따른 공극수의 SO_4^{2-} 및 alkalinity 농도 변화는 공극수의 SO_4^{2-} 및 alkalinity가 상부로 유동하는 가스양에 따라 non-steady state임을 지시한다. 즉 아라운 마운드의 각 정점에서는 상부로 이동하는 가스양에 따라 SMTZ가 변화한다. 또한 상부로 이동하는 가스 유동량은 아라운 마운드 해저면 표면에 가스 하이드레이트를 생성할 수 있는 정도의 충분한 가스 량을 공급한다 (Fig. 41).

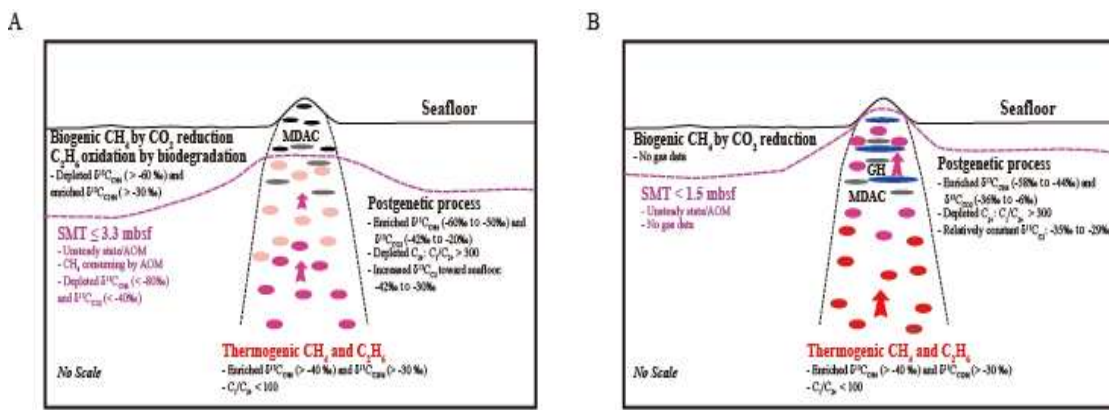


Figure 41. Schematic diagram illustrating upward gas migration from the deep-seated sediments column at the A) nonhydrate-bearing and B) hydrate-bearing sites of the ARAON Mounds. The color change is the relative degree of the mixture between thermogenic and biogenic gas (red $<$ dark pink $<$ light pink) and the size of arrow is shown the relatively gas flux. Gas hydrate (GH) and methane-derived authigenic carbonate (MDAC) are displayed as blue circles and gray circles, respectively.

아라운 마운드의 정점들에서 채취한 HS, VG, BG의 가스 성분 및 동위원소 분석 결과, 상부로 이동하는 탄화수소 가스는 아라운 마운드 해저면 심부 1 km 이상에서 생성한 열 기원 가스이다. 탄화수소 가스가 생성된 심부에서의 C_1/C_2 는 100 이하이고 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 각각 -40% 과 -30% 이상을 값을 갖는다 (Fig. 41). 심부에서 생성한 탄화수소가 상부로 이동하면서 미생물 작용 및 생물 기원 가스와의 혼합에 의해 SMTZ 부근에서는 가스 성분 및 동위원소 비가 매우 심하게 변화한다. 또한 해저면 또는 천부에 가스 하이드레이트의 존재 여부에 따라 SMTZ 주변

에서는 서로 다른 탄소 순환이 발생한다 (Fig. 41). 가스 하이드레이트가 존재하는 아라온 마운드의 정점들은 다른 아라온 마운드 정점들에 비해 상대적으로 상부로 이동하는 가스 유동량이 높아 SMTZ는 1.5 mbsf보다 천부에 위치하고 C_1/C_{2+} 는 300 이상이고 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 와 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 비는 각각 -58‰에서 -44‰의 범위와 -35‰에서 -29‰의 범위를 갖는다 (Fig. 41; Tables 8과 9). 또한 분석한 가스내 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 비는 -36‰에서 -20‰의 범위를 갖는다 (Fig. 39; Tables 8과 9). 전반적으로 가스 하이드레이트를 함유한 아라온 정점들에서는 생물 기원 CH_4 특성이 관찰되지 않았고 비교적 일정한 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 비를 갖는다. 이 정점들에서는 ARA09C Expedition 기간 동안 채취한 코어 내에서 심도에 상관없이 많은 양의 자생 탄산염들도 관찰되었다. 즉, 아라온 마운드 정점들에서는 상부로 이동하는 가스 유동량이 지질 시대를 통해 변화하면 SMTZ 역시 심도가 깊은 곳에서 천부로 이동하는 가스 유동량에 따라 변화하여 AOM과 관련되어 생성된 자생 탄산염암이 빠른 시간 내에 천부 퇴적물에 형성되었다. 따라서 채취된 코어 전체에서 자생 탄산염이 관찰된다. 반면에 가스 하이드레이트가 관찰되지 않은 아라온 마운드 정점들에서는 퇴적층 심부에서 상부로 이동하는 탄화수소 가스는 가스 하이드레이트가 존재하는 다른 아라온 마운드 정점들과 동일한 특성을 갖지만, 상대적으로 상부로 이동하는 가스 유동량이 가스 하이드레이트가 존재하는 아라온 마운드 정점들에 비해 적기 때문에 SMTZ는 가스 하이드레이트가 존재하는 아라온 마운드 정점들에 비해 상대적으로 깊지만 3.3 mbsf보다 천부 깊이에 위치한다 (Fig. 39). 또한 가스 하이드레이트가 관찰되지 않은 아라온 마운드 정점들의 SMTZ 상부에서는 생물 기원 CH_4 가 생성되기 때문에 SMTZ 상부에서 채취한 HS 가스들은 낮은 $\delta^{13}C_{CH_4}$, $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 과 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 비를 갖는다 (Fig. 41). 가스 하이드레이트를 함유하지 않은 아라온 마운드 정점들의 SMTZ 부근에서 채취한 HS 가스들은 가스 하이드레이트가 존재하는 다른 아라온 마운드 정점들에 비해 낮은 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 와 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 비를 갖으며, $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 비는 채취 심도가 천부에 위치할수록 높은 값을 갖는다 (Fig. 41). 이 정점들의 SMTZ 하부에서 채취한 대부분 가스들은 C_1/C_{2+} 는 300 이상이고 $\delta^{13}C_{CH_4}$, $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 과 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 비는 각각 -60‰에서 -50‰의 범위를, -42‰에서 -30‰의 범위를, -42‰에서 -20‰의 범위를 가지며 변화한다 (Fig. 41). 자생 탄산염암이 가스 하이드레이트가 존재하는 다른 아라온 마운드 정점들에 비해 상대적으로 적게 관찰된다. 따라서 아라온 마운드 정점들은 하부에서 상부로 이동하는 가스 유동량에 따라 SMTZ 부근에서의 탄소 순환은

매우 다양하게 역동적으로 일어난다 (Fig. 41).

제 5 절 요약

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 척치해와 동시베리아해에서 채취한 공극수 및 가스 (HS, VG, BG) 시료를 이용하여 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 실시하였다. 취득한 공극수와 가스 분석 자료를 바탕으로 실시한 척치해와 동시베리아해의 공극수와 가스의 지화학 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 척치해에서 채취한 표층 해수는 해빙이 용융하면서 생성한 담수 유체 영향에 의한 희석 작용을 심하게 받아 깊은 심도에 채취한 해수보다 낮은 salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , 주요 양이온, $\delta^{18}O$ 와 δD 비를 갖는다.
- 척치해 아라운 마운드의 가스 하이드레이트가 존재하는 정점들의 공극수는 가스 하이드레이트가 존재하지 않는 다른 정점들의 공극수에 비해 매우 낮은 salinity, Cl^- 와 주요 양이온 농도를 갖는다. 관찰된 이러한 공극수 지화학 특성들은 가스 하이드레이트가 해리되어 공극수에 영향을 줄 때 일어나는 전형적인 특징이다.
- 가스 하이드레이트가 존재하는 아라운 마운드 정점들에서 채취하여 분석한 공극수내 Cl^- 농도를 이용하여 가스 하이드레이트 포화도를 계산하면, 정점 ARA09C-St 06는 7%에서 26%의 범위를 가지고, 정점 ARA09C-St 16에서는 2%에서 44%의 범위를 가진다.
- 아라운 마운드의 배경 정점인 정점 ARA09C-St 08에서 공극수 채취 심도에 따른 공극수내 SO_4^{2-} , alkalinity와 $\delta^{13}C_{DIC}$ 비의 수직적인 변화 양상은 이 정점이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다. 정점 ARA09C-St 08에서 채취하여 분석한 HS 가스내 CH_4 농도도 10 ppm vol.보다 낮게 분석되었다. 따라서 가스 분석 결과 역시 정점 ARA09C-St 08이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 보여주는 또 다른 증거이다.
- 정점 ARA09C-St 08에서는 채취한 퇴적물 심도 내에서 POCSR과 Mn과 Fe 환원 작용이 중첩되어 일어나 유기물들이 분해된다. 따라서 이 정점에서 채취하여 분석한 공극수내 Mn과 Fe 농도는 다른 아라운 마운드 정점들의 공극수들보다

매우 높다.

- 아라운 마운드에서 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 정점들의 공극수내 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 추정된 SMTZ 심도는 1.1 mbsf에서 3.4 mbsf이다. 그러나 가스 하이드레이트를 발견한 정점들은 코어 채취시 해수에 의한 오염 및 가스 하이드레이트 해리에 의한 담수 희석 작용 영향 때문에 분석한 공극수의 SO_4^{2-} 농도를 이용하여 정확한 SMTZ 심도를 추정할 수 없다. 그러나 가스 하이드레이트를 0.5 mbsf에서부터 관찰하였고 표층에서 채취한 HS 가스내 CH_4 농도가 약 1% vol.로 높기 때문에, 아라운 마운드에서 가스 하이드레이트를 함유한 정점들의 SMTZ는 0.5 mbsf보다 천부에 위치하는 것으로 판단된다.
- 아라운 마운드 정점들의 공극수내 SO_4^{2-} 와 alkalinity 농도의 공극수 채취 심도에 따른 변화는 퇴적층 심부에서 상부로 이동하는 가스 유동량에 의해 SO_4^{2-} 와 alkalinity 농도가 변화는 non-steady state에 있음을 지시한다. 따라서 이 정점들의 SMTZ 역시 상부로 이동하는 가스 유동량에 따라 변한다.
- 아라운 마운드 정점들에서 채취하여 분석한 공극수내에 Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 의 농도는 공극수 채취 심도가 깊어질수록 농도가 감소한다. 이러한 결과는 채취한 퇴적물 심도 내에서 공극수내 Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 의 농도가 탄산염 침전 반응에 의해 소모되기 때문이다. 정점 ARA09C-St 16에서 분석한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 와 $1/\text{Sr}^{2+}$ 의 상관관계 역시 채취한 퇴적물 심도 내에서 공극수가 탄산염 침전 반응에 의해 영향을 받고 있음을 지시한다. 실제로 ARA09C Expedition 기간 동안 아라운 마운드 정점들의 퇴적물 코어에서 자생 탄산염을 많이 발견하였다.
- 아라운 마운드에서 채취한 공극수내 높은 농도의 H_4SiO_4 와 B를 갖는 원인으로 MSiW와 ME가 동시에 발생하는 반응을 고려할 수 있지만, 이와 같은 반응이 일어날 때 일반적으로 관찰되는 SMTZ 하부에서 채취한 공극수의 지속적인 alkalinity 농도 증가가 아라운 마운드 정점에서 채취한 공극수에서는 일어나지 않았다. 따라서 정확한 원인 규명을 위한 추가 연구가 필요하다.
- 아라운 마운드에서 채취한 공극수에서 분석한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70913에서 0.70920의 범위를 갖고 일반적인 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70917) 비 및 정점 ARA09C-St 04에서 채취한 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 (0.70914 ~ 0.70922)와도 유사하다. 그러므로 아라운 마운드에서 채취하여 분석한 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 아라운 마운드의 공극수가 주변 해수 기원임을 지시하는 또 다른 증거이다.

- 아라온 마운드에서 채취한 HS, VG, BG의 탄화수소 가스는 대부분 CH₄로 구성되었고 C₂₊ 이상 가스가 소량으로 존재한다. 따라서 HS, VG, BG의 C₁/C₂₊는 300 이상이고 분석한 탄화수소 농도 비만을 이용하여 CH₄의 기원을 추정하면 CH₄는 생물 기원이다
- 아라온 마운드에서 분석한 VG와 BG의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비는 CH₄와 C₂H₆이 모두 열 기원 가스임을 지시하고, HS 가스의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 비도 C₂H₆이 열 기원 가스임을 지시한다. 그러나 아라온 마운드에서 채취한 HS 가스내 CH₄ 기원은 HS를 채취한 정점 및 심도에 따라 크게 생물 기원, 생물 기원과 열 기원의 혼합 기원과 열 기원으로 구분된다. 아라온 마운드 SMTZ 상부에서는 ME에 의해 생물 기원 CH₄를 형성할 수 있지만, 아라온 마운드의 열 기원 CH₄는 아라온 마운드 주변에서 측정된 지열을 고려하였을 때 심부 1 km 이상에서 생성하여야 한다. 따라서 아라온 마운드의 SMTZ 하부에서 채취한 HS 가스와 모든 VG, BG내 CH₄ 가스의 기원은 심부 1 km 이상에서 생성한 열 기원 가스로, 생성후 상부로 이동하면서 받은 생물 분해 작용과 같은 생성후 작용에 의해 가스 성분 및 동위원소 비가 심하게 변화하였다.
- 아라온 마운드에서 채취하여 분석한 BG내 가스 성분을 이용한 가스 하이드레이트 구조는 모두 S_I 구조가 우세하고 미량으로 S_{II}가 존재한다.
- 아라온 마운드에서는 상부로 이동하는 가스 유동량과 천부에 가스 하이드레이트의 존재 여부에 따라 공극수와 가스 지화학 특성들이 매우 다르고, SMTZ 주변에서 서로 다른 탄소 순환이 일어난다.
- 지구물리 탄성과 해석에 기반을 둔 척치해 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 지역에서 채취한 공극수내 SO₄²⁻, alkalinity, NH₄⁺, PO₄³⁻, 양이온, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비의 차이가 관찰되지 않았다. 또한 이 지역에서 채취한 공극수들은 아라온 마운드 정점에서 채취한 공극수에 비해 상대적으로 심도에 따른 뚜렷한 공극수 주요 음이온 및 양이온과 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 비 변화가 관찰되지 않는다.
- 척치해 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 지역의 정점에서 채취하여 분석한 HS 가스내 CH₄ 농도는 10 ppm vol.보다 낮고 공극수내 SO₄²⁻ 농도가 0 mM에 도달하지 못하였기 때문에, 척치해 폭 마크 구조 지역과 비 폭 마크 지역의 정점들은 모두 SMTZ에 도달하지 못하였다.
- 동시베리아해 표층 해수는 해빙이 용융한 담수 유체에 의한 영향을 강하게 받

아서 동일 정점의 심도가 깊은 곳에서 채취한 해수보다 낮은 salinity, Cl^- , SO_4^{2-} , 주요 양이온, $\delta^{18}\text{O}$ 과 δD 비를 갖는다. 또한 이러한 현상들은 동시베리아해에서 해수를 채취한 정점의 수심이 낮고 육지에 가까운 정점들에서 더 뚜렷하게 관찰된다. 따라서 동시베리아해에서 채취한 표층 해수는 해빙이 용융한 담수 유체뿐만 아니라 육상과 가까워지면서 동시베리아해로 유입하는 강에 의해 운반되는 육성 담수의 영향을 많이 받았을 것으로 사료된다.

- 동시베리아해 채취하여 분석한 모든 HS 가스내 CH_4 농도는 10 ppm vol.보다 낮고 모든 공극수 시료들의 SO_4^{2-} 농도는 0 mM에 도달하지 못하였기 때문에 동시베리아해에서 채취한 모든 정점들은 SMTZ에 도달하지 못하였다.
- 동시베리아해에서 채취하여 분석한 공극수들은 채취한 퇴적물 심도 내에서는 POCSR과 Mn/Fe 환원 작용이 중첩되어 유기물을 분해는 작용이 일어나서 공극수내 Mn과 Fe 농도는 매우 높다.
- 동시베리아해에서 채취하여 분석한 공극수내 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비는 공극수 기원이 주로 공극수를 채취한 정점 상부 해수임을 지시한다. 그러나 동시베리아해의 공극수를 채취한 각 정점의 해수는 공간적으로 육성 담수 및 해빙 용융에 의해서 다른 영향을 받아 해수의 주요 양이온, 음이온, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 비의 특성은 일정하지 않고 각 해수 채취 정점에 따라 다르다. 따라서 동시베리아해에서 공간적으로 다른 특성을 갖는 해수들은 직접적으로 공극수 특성에 영향을 준다.
- 동시베리아해 정점 ARA09C-St 25에서는 심도에 따라 Cl^- , $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 가 감소하는 경향이 뚜렷이 관찰되고, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 및 Cl^- 간의 강한 상관관계가 관찰된다. 관찰된 공극수 특성들은 정점 ARA09C-St 25의 공극수 담수화가 있음을 지시한다.
- 동시베리아해 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70912에서 0.70920의 범위를 갖고, 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70914에서 0.70919의 범위를 갖는다. 따라서 동시베리아해에서 채취한 공극수는 채취한 정점 해저면 상부 해수 기원이고, 퇴적 이후 속성 작용을 상대적으로 미약하게 받아 공극수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 상대적으로 변하지 않았음을 의미한다.

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

이번 연구의 최종 연구 목표는 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 기간 동안 척치해와 동시베리아해에서 추출한 공극수와 채취한 가스 시료를 이용하여 북극 천부해저퇴적층 내 유체 및 가스의 지화학적 특성을 규명하는 것이다. 이러한 최종 연구 목표를 달성하기 위해 다섯 개의 세부 연구 목표를 제시하였다. 첫 번째 세부 연구 목표는 척치해 및 동시베리아해 공극수 및 가스 특성을 제시하는 것이고, 두 번째 세부 연구 목표는 공극수 및 가스 기원 및 속성 작용을 규명하는 것이며, 세 번째 세부 연구 목표는 메탄 유동량에 따른 공극수 특성을 규명하는 것이고, 네 번째 세부 연구 목표는 SMTZ 부근 탄소 순환이고, 다섯 번째 세부 연구 목표는 발견한 가스 하이드레이트 특성을 규명하는 것이다. 이번 연구를 수행하면서 도출한 최종 연구결과를 제시한 연구 최종 연구 목표와 세부 연구 목표와 비교하여 종합적으로 판단하였을 때, 이번 연구는 제시한 최종 연구 목표와 세부 연구 목표를 충분히 달성하였다. 각 세부 연구 목표에 대한 달성도를 간략히 요약하면 아래와 같다.

첫 번째 세부 연구 목표인 “척치해 및 동시베리아해 공극수 및 가스 특성 제시”를 달성하기 위해 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 척치해와 동시베리아해의 공극수와 가스 시료들에 대한 다양한 승선 연구 및 승선 후 연구를 실시하였다. 추출한 공극수는 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아라온에서 salinity, Cl^- , alkalinity의 선상 분석을 실시하였고, 승선 후 연구를 위해 공극수 시료를 분석 항목에 따라 분배하였다. 공극수 시료 분배 시 이번 과제의 승선 후 연구와 관련된 시료 분배 외에 일본 KitamiI와의 공극수 관련 국제공동 연구와 세종대의 공극수내 용존 유기물 특성 분석을 위해 공극수 시료 분배를 실시하였다. 또한 공극수의 정확한 해석을 위해 공극수를 채취한 일부 정점에서 해수를 채취하였고 공극수 시료와 동일하게 선상 및 승선 후 시료 분석을 실시하였다. 가스 하이드레이트를 발견한 정점에서는 가스 하이드레이트를 아라온 선상에서 해리시켜 유체를 채취하였다. 공극수 승선 후 연구로 ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 채취한 공극수를 이용하여 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 실시하였다. 채취한 모든 공극수 시

료내 주요 양이온은 ICP-AES로, 주요 음이온은 IC로, 영양염 (NH_4^+ , PO_4^{3-})은 Photometer로 분석하였다. 공극수내 동위원소 분석은 IRMS를 이용하여 산소 및 수소 ($\delta^{18}\text{O}$, δD)와 용존 무기 탄소내 탄소 동위원소 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)비 분석을 실시하였고, MC-ICP-MS로 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 분석을 실시하였다. 추가적으로 일부 해수 시료와 해리된 가스 하이드레이트 유체에 대해 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 공극수 시료와 동일한 방법으로 실시하였다. 공극수, 해수, 가스 하이드레이트 해리 유체에 대한 승선 연구 및 승선 후 지화학 분석 결과는 이번 보고서에 충분히 제시하였다.

ARA09C Expedition과 ARA10C Expedition 기간 동안 쇄빙선 아라온에서 채취한 HS, VG, BG 시료와 승선 후 연구로 UNIST 실험실에서 채취한 BG 시료에 대한 가스 성분 및 농도 (탄화수소, 이산화탄소)와 동위원소 비 분석 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)을 승선 후 연구로 실시하였다. 일부 해리된 가스 하이드레이트 가스 시료의 성분 및 함량 분석도 실시하였다. 채취한 가스 시료에 대한 승선 후 지화학 분석 결과는 보고서에 충분히 제시하였다. 따라서 첫 번째 세부 연구 목표인 “척치해 및 동시베리아해 공극수 및 가스 특성 제시”를 승선 연구 및 승선 후 연구를 실시하여 충분히 달성하였다.

두 번째 세부 연구 목표는 “공극수 및 가스 기원 및 속성 작용 규명”이다. 공극수와 해수의 분석한 salinity, Cl^- , $\delta^{18}\text{O}$, δD 를 이용하여 척치해 공극수가 주변 해수 기원임을 규명하였고, 아라온 마운드내 가스 하이드레이트가 부존하는 지역의 공극수내 용존 이온들이 가스 하이드레이트 해리에 의해 발생한 담수 유체에 의해 영향을 받고 있음을 규명하였다. 척치해 공극수에 적용한 동일한 지화학 분석 방법을 척치해에서 채취한 해수에 적용한 결과, 표층 해수가 척치해 표층 해수에 존재하는 해빙 용융에 의해 방출된 담수 유체의 영향을 받아 전반적으로 낮은 salinity, Cl^- , $\delta^{18}\text{O}$, δD 비를 보여준다. 이러한 해빙 용융에 의한 담수 유체 영향은 해수 채취 심도가 깊어질수록 약해진다. 동시베리아해의 공극수 역시 주변 해수 기원이고 해수 또한 해빙 용융에 의한 담수 유체 영향을 받았다. 그리고 동시베리아해에서 채취한 해수와 공극수는 강을 통해 동시베리아해로 유입하는 담수에 의한 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

공극수내 SO_4^{2-} 분석 결과를 바탕으로 하여 척치해 및 동시베리아해에서 채취한 공극수의 SMTZ 심도를 제시하였다. 그러나 가스 하이드레이트를 발견한 척치해 아라온 마운드 정점에서는 해수 및 가스 하이드레이트 해리에 의한 공극수 오염으

로 정확한 SMTZ 심도를 제시하지 못하였다.

척치해와 동시베리아해에서 채취한 공극수내 용존 양이온 농도 분석 결과를 이용하여 퇴적층 내에서 일어나는 탄산염 침전 반응 및 생지화학 반응을 규명하였다. 또한 공극수내 높은 농도의 H_4SiO_4 와 B를 갖는 잠재적인 원인으로 MSiW와 ME가 동시에 일어나는 반응을 고려하였지만, 현재까지 취득한 지화학 분석 결과로는 정확한 원인 규명이 힘들고 추가적인 퇴적학, 지구물리 결과 등과의 통합 해석이 필요하다.

척치해 및 동시베리아해에서 채취한 가스 성분 및 동위원소 분석 결과를 이용하여, 척치해 아라운 마운드의 SMTZ 하부에서 채취한 탄화수소 가스는 전반적으로 심부 열 기원이고 상부로 이동하면서 다양한 가스 생성후 작용을 받아 가스 성분 및 동위원소 비가 변화하였음을 규명하였다. 반면에 아라운 마운드의 SMTZ 상부에서 채취한 탄화수소 가스는 생물 기원 가스이고 SMTZ 부근에서는 열 기원 및 생물 기원 탄화수소의 혼합이 발생하였음을 규명하였다. 따라서 위와 같은 연구 결과들을 고려하였을 때, 이번 연구에서 제시한 두 번째 세부 연구 목표 역시 충분히 달성하였다.

세 번째 세부 연구 목표는 “메탄 유동량에 따른 공극수 특성 규명”이다. 척치해 및 동시베리아해에서 채취한 공극수의 SO_4^{2-} 분석 결과를 바탕으로 SMTZ 심도를 제시하였고, 제시한 SMTZ 심도는 전반적으로 CH_4 농도의 심도별 변화에 의해 추정된 SMTZ 심도와도 일치한다. 동시베리아해 및 척치해 폭 마크 구조 지역에서 채취한 HS 가스의 분석한 CH_4 농도가 매우 낮은 결과는 (< 10 ppm vol.) 모든 동시베리아해 및 척치해 폭 마크 구조에서 채취한 정점이 SMTZ에 도달하지 못하였음을 지시한다. 그러나 아라운 마운드 정점들에서 채취한 HS 가스에서 분석한 CH_4 농도는 공극수내 SO_4^{2-} 분석 결과를 바탕으로 제시한 SMTZ 심도 하부에서 급격하게 증가하였다. 또한 퇴적층 심부에서 해저면 상부로 이동하는 CH_4 유동량이 높아 해저면 표층에서 가스 하이드레이트를 형성한 아라운 마운드 정점들에서는 가스 하이드레이트를 발견하지 못한 다른 아라운 마운드 정점들에 비해 SMTZ가 천부에 위치한다. 아라운 마운드 정점에서 채취하여 분석한 공극수내 SO_4^{2-} 와 alkalinity의 심도별 기울기 변화 역시 뚜렷한 변화가 관찰된다. 이러한 결과는 SO_4^{2-} 와 alkalinity의 심도별 변화가 상부로 이동하는 CH_4 유동량에 따라 non-steady state임을 지시한다. 따라서 위와 같은 연구 결과들은 제시한 세 번째 세부 연구 목표인

“메탄 유동량에 따른 공극수 특성 규명”을 충분히 달성하였음을 보여준다.

네 번째 세부 연구 목표는 “SMTZ 부근 탄소 순환 규명”이다. 척치해 아라온 마운드 정점에서 채취한 공극수와 가스 지화학 특성 분석 결과를 이용하여 척치해 아라온 마운드에서 가스 하이드레이트 존재 유무에 따른 SMTZ 부근 탄소 순환을 제시하였다. 아라온 마운드 정점들은 하부에서 상부로 이동하는 CH₄ 유동량과 가스 하이드레이트 부존 여부에 따라 SMTZ 부근에서의 탄소 순환은 매우 다르게 역동적으로 일어난다. 가스 하이드레이트가 존재하고 CH₄ 유동량이 높은 척치해 아라온 정점들에서는 가스 하이드레이트가 존재하지 않는 정점들에 비해 SMTZ가 천부에 위치하고 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 비를 가지며 자생 탄산염암이 많이 발견되었다. 즉, 아라온 마운드 정점들에서는 상부로 이동하는 CH₄ 유동량에 따라 지질 시대를 통해 SMTZ가 변화하고 SMTZ 주변에 탄소 순환과 관련된 공극수 및 가스 특성 변화와 생지화학 반응이 뚜렷하게 차이나게 일어난다. 따라서 제시한 이번 연구의 네 번째 세부 연구 목표인 “SMTZ 부근 탄소 순환 규명” 역시 충분히 달성하였다.

다섯 번째 세부 연구 목표는 “발견한 가스 하이드레이트 특성”을 규명하는 것이다. 척치해 아라온 마운드에서 채취한 가스 하이드레이트 시료를 녹인 유체와 해리시킨 가스 하이드레이트 가스 시료에 대한 다양한 지화학 성분 및 동위원소 분석을 실시하여, 가스 하이드레이트 유체 특성과 가스 하이드레이트내 가스의 특성 및 기원과 구조를 규명하였다. 또한 가스 하이드레이트를 선상에서 해리시킨 가스와 실험실에서 해리시킨 가스의 성분을 비교하여 가스 성분 차이가 일어난 원인을 제시하였다. 따라서 이번 연구에서 제시한 다섯 번째 세부 연구 목표인 “발견한 가스 하이드레이트 특성”에 대한 규명을 충분히 달성하였다.

전기한 바와 같이 이번 연구에서 제시한 다섯 개의 세부 연구 목표를 충분히 달성하였기 때문에, 이러한 세부 연구 목표를 기반으로 설정한 이번 연구의 최종 연구 목표인 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 기간 동안 척치해와 동시베리아해에서 추출한 공극수와 채취한 가스 시료를 이용하여 북극 천부 해저퇴적층 내 유체 및 가스의 지화학적 특성을 규명하는 것 역시 이번 과제를 수행하면서 달성하였다.

현재까지 전 세계적으로 북극해 연구는 탄성과 탐사 및 수층 해수의 특성 연구가 주로 실시되었고, 공극수 및 가스 특성 연구는 해빙이 거의 없어 일반적인 연구선으로 상대적으로 접근이 용이한 육지와 접한 노르웨이 스발바드, 캐나다 뷰포트해,

미국 알래스카 부근 해역 등에서 일부 진행되었다. 이번 연구에서 수행한 아라온과 같은 쇄빙선을 이용하여 해빙이 두껍게 분포한 북극해 중심 지역의 공극수 및 가스 지화학 특성에 대한 연구 결과를 제시한 것은 전 세계적으로 매우 드물다. 따라서 이번 연구 결과는 북극해에서 해빙으로 두껍게 분포한 북극해 중심 지역인 척치해에서 해저 퇴적물 코어를 성공적으로 취득하여 퇴적물내 공극수 및 가스를 채취하여 다양한 공극수 및 가스 지화학 성분 및 분석 결과를 선구적으로 제시하였다. 이러한 연구 결과는 향후 북극해에서 해빙이 두껍게 분포한 지역의 공극수 및 가스 지화학 연구에 전 세계적인 기초 자료로 사용 가능하다. 또한 취득한 자료는 전 지구적인 기후 변화 및 지구 온난화 규명을 위해 기초 자료가 빈약한 북극해 지역의 탄소 순환을 규명함으로써 향후 미래의 전 지구적인 기후 변화 및 지구 온난화 예측 연구에 중요한 자료로 사용 가능하다.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

이번 연구의 주제는 순수 기초과학 분야이기 때문에, 연구를 통해 도출한 연구개발결과들은 상업화하기에는 매우 어렵다. 그러나 연구개발결과들은 향후 북극 및 남극을 포함하는 극한지 해양 퇴적물내 공극수 및 가스 지화학 특성 연구에 대한 중요한 기초 자료로 활용 가능하다. 또한 지구 온난화에 기인한 해저면 영구 동토 해빙과 탄소 순환을 포함한 해저면 해양 환경 연구, 극한지 미생물 및 생지화학 연구에도 기초 자료를 제공하고, 향후 지구 온난화에 의해 미래 기후 변화에 따른 해저면 해양 환경 변화 예측과 영구 동토 해빙에 따른 해안 지역 및 해저면 환경 변화와 관련된 자연 재해 예측 연구에도 중요한 기초 자료로 활용 가능하다. 그러나 이번 연구를 통해 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 기간 동안 채취하여 분석한 공극수 및 가스 지화학 특성 자료들은 전체 북극해 지역에서 매우 작은 특정 지역을 대표하기 때문에 북극해를 포함한 전 지구적 규모의 지구 시스템적 이해를 위해서는 자료들이 매우 한정적이다. 또한 현재까지 두 Expedition 기간 동안 취득한 공극수와 가스를 이용하여 도출한 연구 결과들 중 1) 광역적인 공극수 및 가스 특성과 기원, 2) 척치해 아라온 마운드에서 관찰되는 공극수내 암모늄 및 인산염 이온 농도가 SMTZ에 도달한 정점과 SMTZ에 도달하지 못한 정점에서 차이가 없는 결과, 3) 폭 마크 구조와 비 폭 마크 구조에서의 가스 및 공극수 특성이 차이가 나지 않는 결과, 4) 공극수내 용존 양이온 관련한 water-rock interaction 등은 아직까지도 정확한 기작을 규명하지 못하였다. 따라서 현재까지 취득하여 분석한 연구결과를 향후 과학적으로 효율적으로 활용하고 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 기간 동안 취득한 공극수 및 가스 분석 자료에 의해 새롭게 도출된 문제점을 해결하기 위해서는 북극해의 해빙이 적게 분포한 지역부터 해빙이 두껍게 분포하는 지역까지 향후 지속적으로 광역적 연구를 실시하여 공극수 및 가스 지화학 특성 결과들을 추가적으로 취득하는 연구가 필요하다. 향후 지속적인 북극해 지역에서 취득하는 공극수 및 지화학 분석 결과들과 이번 보고서에서 사용한 공극수 및 가스 지화학 분석 결과들과의 비교 및 통합 해석을 실시할 경우, 전반적인 북극해 지역의 공극수 및 가스 특성을 광역적으로 규명할 수 있다. 또한 전 지구적 시스템에서 북극해의 탄소 순환을 포함한 원소 순환 및 기후 변화에 대

한 역할을 증진시킬 수 있고, 기후 변화에 의해 발생할 수 있는 자연 재해를 예측하는데 기여할 수 있다. 최근 급격한 지구 온난화에 의해 전 지구적인 기후 변화 결과가 관찰된다. 북극해 지역에서 관찰되는 전 지구적 기후 변화 결과는 해빙 분포 지역의 급격한 감소이다. 북극해에서 관찰되는 지구 온난화 결과들은 북극해 해수 및 해저면 환경 변화를 직접적으로 유발할 수 있다. 향후 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition 실시한 연구 지역을 재방문하여 해빙 분포를 확인하고 동일 정점에서 공극수와 가스를 채취하여 특성 변화를 분석하면, 기후 변화에 따른 공극수 및 가스 특성 변화를 인지할 수 있다. 따라서 2018년 ARA09C Expedition과 2019년 ARA10C Expedition을 통해 취득한 공극수 및 가스 자료들은 기후 변화에 대한 북극해 공극수 및 가스 특성 변화를 인지하는 데 중요한 기초 자료로 활용할 수 있다.



제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

북극해 메탄 방출 탐사 결과와 관련한 한일 공동 연구 협의를 2019년 11월 27일부터 11월 28일까지 Kitami Institute of Technology에서 실시하였다. 이 기간 동안 Kitami Institute of Technology의 가스 하이드레이트 관련한 실험실 견학을 실시하였다.

Hachikubo 교수 실험실 견학 시 일본 홋카이도 주변에서 실시한 가스 하이드레이트 관련 연구 동영상을 시청하였다. 동영상 시청을 통해 Kitami Institute of Technology가 주도적으로 홋카이도 주변 가스 하이드레이트 관련 연구를 실시하는 것을 인지하였고, 홋카이도 주변에서 취득한 가스 하이드레이트 실물을 확인할 수 있었다. 또한 Kitami Institute of Technology가 홋카이도 주변에서 실시하는 가스 하이드레이트 선상 연구는 교수진 및 대학원생들이 현재 실시하고 있는 다양한 가스 하이드레이트 관련한 연구에 활용되는 시료 채취 및 자료 취득 등과 같은 현장 연구뿐만 아니라 학부 및 대학원생을 위한 현장 선상 교육을 동시에 실시하고 있다.

Hachikubo 교수 실험실에서는 가스 하이드레이트의 생성 실험 조건을 변화시켜 가스 하이드레이트를 생성할 수 있는 다양한 실험 장비들과 실험실에서 생성하거나 승선 연구를 통해 자연에서 취득한 가스 하이드레이트 시료를 분석할 수 있는 다양한 분석 장비들이 설치되어 있다. 이 실험실에 구비되어 있는 장비로는 Raman Spectrometer, GC/GC-IRMS, Element Analyzer, Calorimeter, Liquid Water Isotope Analyzer, HPLC 등이다. 특히 GC-IRMS은 가스 하이드레이트를 생성하는 가스의 기원을 규명하는 데 필수적인 탄화수소 가스 및 이산화탄소의 동위원소 비를 분석하는 장비로, 현재까지 국내 대학 및 연구 기관에 이 장비가 설치되어 있지 않다. 향후 국내에서 가스 하이드레이트를 포함한 해양 퇴적물내 가스 기원을 규명하기 위한 가스 동위원소 비 분석 연구를 실시하였을 때 Kitami Institute of Technology의 GC-IRMS를 활용할 수 있다면, 가스 지화학 관련 연구에 많은 도움이 될 것이다.

가스 하이드레이트를 보관하거나 실험실에서 가스 하이드레이트를 저온에서 생성할 수 있는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 유지할 수 있는 실험실/냉동고도 Hachikubo 교수 실험실에 구축되어 있다. 또한 해양 퇴적물에서 *in situ*로 취득하거

나 실험실에 생성한 가스 하이드레이트의 구조를 분석할 수 있는 NMR도 Hachikubo 교수가 운영하는 다른 실험실에 설치되어 있었다.

Konishi 교수 연구실은 해양 퇴적물에 존재하는 미생물을 분리하여 실험실에서 배양하고 분석할 수 있는 다양한 실험 도구 및 장비들이 구축되어 있었다. Minami 교수 실험실은 공극수의 성분 분석과 관련한 IC, AA, ICP-AES 등이 설치되어 있다. 두 실험실에서 운영하는 대부분의 장비들은 일본 회사들이 제작한 장비들이었고 구형 장비들이 많았다. 비록 장비들이 구형이지만 장비 운영 관리를 잘하여 현재까지도 Kitami Institute of Technology의 교수진 및 대학원생들이 이 장비들을 직접 이용하여 지속적으로 분석을 실시하고 있다.

Kitami Institute of Technology가 중점적으로 실시하고 있는 가스 하이드레이트와 관련된 연구를 실시하는 데 필요한 많은 장비들을 체계적으로 설치하여 가스 하이드레이트를 연구하는 연구자들이 공동으로 활용함에 따라 장비 구매에 따른 예산을 절약하고 공간 효율성을 증가시켰다. 또한 설치한 장비에 대해 운영 및 보수 유지를 지속적으로 실시하여 장비 사용 효율성을 증가시켜 Kitami Institute of Technology에서 분석한 자료를 이용하여 가스 하이드레이트 연구 결과들을 꾸준히 생산하고 있다. Kitami Institute of Technology가 가스 하이드레이트 연구를 위해 실시한 장비 및 실험실 등과 같은 인프라 구축 방향은 향후 다양한 장비 및 실험실 구축이 필요한 국내 연구에서 좋은 예가 될 것으로 사료된다.

제 7 장 참고문헌

- Bahk, J.-J., Um, I.-K., Holland, M., 2011. Core lithologies and their constraints on gas hydrate occurrence in the East Sea, offshore Korea; results from site UBGH1-9. *Marine and Petroleum Geology* 28, 1943-1952.
- Barnes, R. O., Goldberg, E. D., 1976. Methane production and consumption in anoxic marine sediments. *Geology* 4, 297-300.
- Bernard, B. B., Brooks, J. M., Sackett, W. M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research* 83, 4053 - 4061.
- Berner R. A. 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, New York, 256 pp.
- Borowski, W. S., Paull, C. K., Ussler, W., 1996. Marine porewater sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology* 24, 655 - 658.
- Borowski, W. S., Paull, C. K., Ussler, W., 1997. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: an example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Marine Chemistry* 57, 299 - 311.
- Brooks, J. M., Kennicutt, M. C., Fay, R. R., McDonald, T. J., Sassen, R., 1984. Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Science* 225, 409-411.
- Brothers, L. L., Herman, B. M., Hart, P. E., Ruppel, C. D., 2016. Subsea ice-bearing permafrost on the U.S. Beaufort Margin: 1. Minimum seaward extent defined from multichannel seismic reflection data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 4354 - 4365.
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology* 7, 385 - 392.
- Chapman N. R., Pohlman J. W., Coffin R. B., Chanton J. P., Lapham L., 2004.

- Thermogenic gas hydrates in the northern Cascadia Margin. EOS Transaction American Geophysical Union 85, 361-365
- Chen, M., Nam, S. -L., Kim, J. -H., Kwon, Y. -J., Hong, S., Jung, J., Shin, K. H., Hur, J., 2017. High abundance of protein-like fluorescence in the Amerasian Basin of Arctic Ocean: Potential implication of a fall phytoplankton bloom. Science of the Total Environment 599 - 600, 355 - 363.
- Choi, J., Kim, J. -H., Torres, M. E., Hong, W. -H., Lee, J. -W., Yi, B. -Y., Bahk, J. -J., Lee, K. E., 2013. Gas origin and migration in the Ulleung Basin, East Sea; results from the second Ulleung Basin gas hydrate drilling expedition (UBGH2). Marine and Petroleum Geology 47, 113 - 124,
- Claypool, G. E., Kaplan, I. R., 1974. The origin and distribution of methane in sediments. In: Kaplan, I. R., (Ed.) Natural gases in marine sediments. Plenum Press, New York, pp 99 - 139.
- Coffin, R. B., Smith, J. P., Plummer, R. E., Yoza, B., Larsen, R. K., Millholland, L. C., Montgomery, M. T., 2013. Spatial variation in shallow sediment methane sources and cycling on the Alaskan Beaufort Sea Shelf/Slope. Marine and Petroleum Geology 45, 186-197.
- Expedition 322 Scientists, 2010. Site C0011. In: Saito, S., Underwood, M. B., Kubo, Y., and the Expedition 322 Scientists, Proceeding of the Integrated Ocean Drilling Program 322. Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.). doi.org/10.2204/iodp.proc.322.103.2010.
- Expedition 333 Scientists, 2012. Site C0012. In: Henry, P., Kanamatsu, T., Moe, K., and the Expedition 333 Scientists, Proceeding of the Integrated Ocean Drilling Program 333. Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.). doi:10.2204/iodp.proc.333.105.2012.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the

- Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Gieskes, J. M., Gamo, T., Brumsac, H., 1991. Chemical methods for interstitial water Analysis Aboard JOIDES Resolution. Ocean Drilling Program Technical Note 15. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Gieskes, J. M., Blanc, G., Vrolijk, P., Elderfield, H., Barnes, R., 1990. Interstitial water chemistry – major constituents. In: Moore, J. C., Mascle, A., et al., Proceeding of the Ocean Drilling Program Scientific Results 110, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 155 - 178.
- Gwiazda, R., Paull, C. K., Dallimore, S. R., Melling, H., Jin, Y. K., Hong, J. K., Riedel, M., Lundsten, E., Anderson, K., Melling, H., Conway, K., 2018. Freshwater seepage into sediments of the shelf, shelf edge, and continental slope of the Canadian Beaufort Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19. <https://doi.org/10.1029/2018GC007623>.
- Heeschen, K. U., Collier, R. W., de Angelis, M. A., Suess, E., Rehder, G., Linke, P., Klinkhammer, G. P., 2005. Methane sources, distributions, and fluxes from cold vent sites at Hydrate Ridge, Cascadia Margin. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB2016.
- Hensen, C., Zabel, M., Pfeifer, K., Schwenk, T., Kasten, S., Riedinger, N., Schulz, H. D., Boetius, A., 2003. Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2631 - 2647.
- Hesse, R., 2003. Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface: what have we learned in the past decade? *Earth-Science Reviews* 61, 149-179.
- Hinrichs, K.- U., Boetius, A., 2002. The anaerobic oxidation of methane: New insights in microbial ecology and biogeochemistry. In: Wefer, G., Billett, D., Hebbeln, D., Jørgensen, B. B., Schlüter, M., van Weering, T. C. E. (Eds.),

- Ocean Margin Systems. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 457-477.
- Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Albert, D. B., Martens, C. S., 1994. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen - sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 451 - 463.
- Hong, W. -L., Torres, M. E., Kim, J. -H., Choi, J., Bahk, J. -J., 2013. Carbon cycling within the sulfate-methane-transition-zone in marine sediments from the Ulleung Basin, *Biogeochemistry* 115, 129 - 148.
- Hong, W. -L., Torres, M. E., Kim, J. -H., Choi, J., Bahk, J. -J., 2014. Towards quantifying the reaction network around the sulfate-methane-468transition-zone in the Ulleung Basin, East Sea, with a kinetic modeling approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 127 - 141.
- Hong, W. -L., Torres, M. E., Carroll, J., Cremiere, A., Panieri, G., Yao, H., Serov, P, 2017. Seepage from an arctic shallow marine gas hydrate reservoir is insensitive to momentary ocean warming. *Nature Communications* 8, 15745.
- Hong, W. -L., Torres, M. E., Portnov, A., Waage, M., Haley, B., Lepland, A., 2018. Variations in gas and water pulses at an Arctic seep: Fluid sources and methane transport. *Geophysical Research Letters* 45. <https://doi.org/10.1029/2018GL077309>.
- Hovland, M., 1981. A Classification of Pockmark Related Features in the Norwegian Trench. 106 Institutt for kontinentalsokkelundersøkelser. Continental Shelf Institute, 28 pp.
- Hovland, M., 1985. Seabed features caused by shallow gas in North Sea. *AAPG Bulletin* 69, 267.
- Hovland, M., Judd, A., 1988. Seabed Pockmarks and Seepages: Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Graham and Trotman, 239 pp.
- Hugelius, G., Strauss, J., Zubrzycki, S., Harden, J. W., Schuur, E. A. G., Ping, C. L., Schirmermeister, L., Grosse, G., Michaelson, G. J., Koven, C. D., O'Donnell, J. A., Elberling, B., Mishra, U., Camill, P., Yu, Z., Palmtag, J., Kuhry, P., 2014. Estimated Stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty

- ranges and identified data gaps. *Biogeosciences* 11, 6573 - 6593
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K. and New York.
- James, A. T., Burns, B. J., 1984. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bulletin* 68, 957 - 960.
- Jin, Y. K., Shipboard Scientific Party, 2019. *ARA09C Cruise Report: 2018 Korea-Russia Japan East Siberian/Chukchi Sea Research Program*. Korea Polar Research Institute, Korea Polar Research Institute, 205 pp.
- Judd, A., Hovland, M., 2007. *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Cambridge University Press, 475 pp.
- Kasten, S., Nothen, K., Hensen, C., Spiess, V., Blumenberg, M., Schneider, R. R., 2012. Gas hydrate decomposition recorded by authigenic barite at pockmark sites of the northern Congo Fan. *Geo-Marine Letters* 32, 515 - 524.
- Kastner, M., Elderfield, H., Martin, J. B., 1991. Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering* 335, 243-259.
- Kastner, M., Claypool, G., Robertson, G., 2008. Geochemical constraints on the origin of the pore fluids and gas hydrate distribution at Atwater Valley and Keathley Canyon, northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 25, 860 - 872.
- KIGAM, 2016. Preliminary survey for marine energy resources in the Arctic region, GP2015-041-2016(2).
- Kim, J. -H., Park, M. H., Tsunogai, U., Cheong, T. J., Ryu, B. J., Lee, Y. J., Han, H. C., Oh, J. H., Chang, H. W., 2007. Geochemical characterization of the organic matter, pore water constituents and shallow methane gas in the eastern part of the Ulleung Basin, East Sea (Japan Sea). *Island Arc* 16, 93 - 104.

- Kim, J. -H., Park, M. H., Chun, J. H., Lee, J. Y., 2011. Molecular and isotopic signatures in sediments and gas hydrate of the central/southwestern Ulleung Basin: high alkalinity escape fuelled by biogenically sourced methane. *Geo-Marine Letters* 31, 37-49.
- Kim, J. -H., Torres, M. E., Choi, J., Bahk, J. J., Park, M. H., Hong, W. L., 2012. Inferences on gas transport based on molecular and isotopic signatures of gases at acoustic chimneys and background sites in the Ulleung Basin. *Organic Geochemistry* 43, 26-38.
- Kim, J. -H., Torres, M. E., Hong, W. -L., Choi, J., Riedel, M., Bahk, J. -J., Kim, S. -H., 2013. Pore fluid chemistry from the second gas hydrate drilling expedition in the Ulleung Basin (UBGH2): source, mechanisms and consequences of fluid freshening in the central part of the Ulleung Basin, East Sea. *Marine and Petroleum Geology* 47, 99-112.
- Kim, J. -H., Torres, M. E., Haley, B. A., Ryu, J. -S., Park, M. -H., Hong, W. -L., Choi, J., 2016. Marine silicate weathering in the anoxic sediment of the Ulleung Basin: Evidence and consequences. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, doi:10.1002/2016GC006356.
- Kim, J. -H., Hachikubo, A., Kida, M., Minami, H., Lee, D. -H., Jin, Y. K., Ryu, J. -S., Lee, Y. M., Hur, J., Park, M. -H., Kim, Y. -G., Kang, M. -H., Park, S., Chen, M., Kang, S. -G., Kim, S., 2020. Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 76, 103223.
- Kopf, A. J., 2002. Significance of mud volcanism. *Review of Geophysics* 40, 1005.
- Lawrence, J. R., Gieskes, J. M., 1981. Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water. *Journal of Geophysics Research* 86, 7924 - 7934.
- Løseth, H., Gading, M., Wensaas, L., 2009. Hydrocarbon leakage interpreted on seismic data. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1304 - 1319
- Malinverno, A., Kastner, M., Torres, M. E., Wortmann, U. G., 2008. Gas hydrate occurrence in a transect across the Cascadia margin from pore water

- chlorinity and downhill geophysical logs (IODP 311). *Journal of Geophysical Research* 113, B08103.
- Marián-Moreno, H., Giustiniani, M., Tinivella, U., Piñero, E., 2016. The challenges of quantifying the carbon stored in Arctic marine gas hydrate. *Marine and Petroleum Geology* 71, 76 - 82.
- Matsumoto, R., Borowski, W. S., 2000. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation (α_{GH-IW}) and $\delta^{18}O$ anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge. In: Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J., Dillon, W. P. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, 164*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 59-66.
- Milkov, A. V., Etiope, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry* 125, 109 - 120.
- Milkov, A. V., Claypool, G. E., Lee, Y. -J., Sassen, R., 2005. Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate bound and void gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1007 - 1026.
- Nothen, K., Kasten, S., 2011. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan. *Marine and Petroleum Geology* 287, 1 - 13.
- O'Regan, M., Forwick, M., Jakobsson, M., Moran, K., Mocher, D., 2015. Sea floor cratering and sediment remolding at sites of fluid escape. *Geology* 43, 895 - 898.
- Paull, C. K., Dallimore, S. R., Caress, D. W., Gwiazda, R., Melling, H., Riedel, M., Jin, Y. K., Hong, J. K., Kim, Y. -G., Graves, D., Sherman, A., Lundsten, E., Anderson, K., Lundsten, L., Villinger, H., Kopf, A., Johnson, S. B., Hughes Clarke, J., Blasco, S., Conway, K., Neelands, P., Thomas, H., Côté, M., 2015. Active mud volcanoes on the continental slope of the Canadian Beaufort Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 3160 - 3181.
- Pimmel, A., Claypool, G., 2001. *Introduction to Shipboard Organic Geochemistry*

- on the JOIDES Resolution. Ocean Drilling Program Technical Note 30, College Station, TX.
- Plaza-Faverola, A., Bünz, S., Johnson, J. E., Chand, S., Knies, J., Mienert, J., Franek, P., 2015. Role of tectonic stress in seepage evolution along the gas hydrate-charged Vestnesa Ridge, Fram Strait. *Geophysical Research Letters* 42, 733 - 742.
- Plaza-Faverola, A., Vadakkepuliambatta, S., Hong, W. -L., Mienert, J., Bünz, S., Chand, S., Greinert, J., 2017. Bottom-simulating reflector dynamics at Arctic thermogenic gas provinces: an example from Vestnesa Ridge, offshore west Svalbard. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122, 4089-4105.
- Pohlman, J. W., Canuel, E. A., Chapman, N. R., Spence, G. D., Whiticar, M. J., Coffin, R. B., 2005. The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Organic Geochemistry* 36, 703 - 716
- Pohlman, J. W., Kaneko, M., Heuer, V. B., Coffin, R. B., Whiticar, M., 2009. Methane sources and production in the northern Cascadia margin gas hydrate system. *Earth and Planetary Science Letters* 287, 504-512.
- Pohlman, J. W., Greinert, J., Ruppel, C., Silyakova, A., Vielstadte, L., Casso, M., Mienert, J., Bunz, S., 2017. Enhanced CO_2 uptake at a shallow Arctic Ocean seep field overwhelms the positive warming potential of emitted methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 114, 5355-5360.
- Portnov, A., Vadakkepuliambatta, S., Mienert, J., Hubbard, A., 2016. Ice-sheet-driven methane Storage and release in the Arctic. *Nature Communications* 7, 10313. 15745.
- Prinzhofer, A., Huc, A. Y., 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases. *Chemical Geology* 126, 281 - 290.
- Prinzhofer, A., Pernaton, E., 1997. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chemical Geology* 142, 193 - 200.
- Rachold, V., Eicken, H., Gordeev, V. V., Grigoriev, M. N., Hubberten, H. -W.,

- Lisitzin, A. P., Shevchenko, V. P., Schirrmeister, L., 2004. Modern terrigenous organic carbon input to the Arctic Ocean. In: Stein, R., MacDonald, R. W. (Eds.), *The organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 33 - 55.
- Reeburgh, W. S., 1976. Methane consumption in Cariace Trench waters and sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 28, 337-344.
- Reeburgh, W. S., 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews* 107, 486-513.
- Regnier, P., Dale, A. W., Arndt, S., LaRowe, D. E., Mogollon, J., Van Cappellen, P., 2011. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: a modeling perspective. *Earth Science Review* 106, 105 - 130.
- Sassen, R., MacDonald, I. R., 1994. Evidence of Structure-H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry* 22, 1029-1032.
- Schoell, M., 1984a. Isotope studies in petroleum research. In: Brooks, J., Welte, D. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry* 1, 215 - 245.
- Schoell, M., 1984b. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Organic Geochemistry* 6, 645 - 663.
- Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the earth. *Chemical Geology* 71, 1 - 10.
- Serov, P., Portnov, A., Mienert, J., Semenov, P., Ilatovskaya, P., 2015. Methane release from pingo-like features across the South Kara Sea shelf, an area of thawing offshore permafrost, *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* 120, 1515 - 1529.
- Shakhova, N., Semiletov, I., 2007. Methane release and coastal environment in the East Siberian Arctic shelf. *Journal of Marine Systems* 66, 227 - 243.
- Shakhova N., Semiletov, I, Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D., Gustafsson, O., 2010. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science* 327, 1246 - 1250.
- Shakhova, N., Semiletov, I., Leifer, I., Sergienko, V., Salyuk, A., Kosmach, D., Chernykh, D., Stubbs, C., Nicolsky, D., Tumskey, V., Gustafsson, O., 2014.

- Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Geoscience* 7, 64 - 70.
- Shakhova, N., Semiletov, I., Sergienko, V., Lobkovsky, L., Yusupov, V., Salyuk, A., Salomatin, A., Chernykh, D., Kosmach, D., Panteleev, G., Nicolsky, D., Samarkin, V., Joye, S., Charkin, A., Dudarev, O., Meluzov, A., Gustafsson, O., 2015. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* 373, 20140451.
- Sloan, E. D., 1998. *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, New York, 705 pp.
- Sparrow, K. J., Kessler, J. D., Southon, J. R., Garcia-Tigreros, F., Schreiner, K. M., Ruppel, C. D., Miller, J. B., Lehman, S. J., Xu, X., 2018. Limited contribution of ancient methane to surface waters of the U.S. Beaufort Sea shelf. *Science Advances* 4, eaao4882.
- Torres, M. E., Mix, A. C., Rugh, W. D., 2005. Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods* 3, 349-360.
- Torres, M. E., Tréhu, A. M., Cespedes, N., Kastner, M., Wortmann, U. G., Kim, J. H., Long, P., Malinverno, A., Pohlman, J. W., Riedel, M., Collett, T., 2008. Methane hydrate formation in turbidite sediments of northern Cascadia, IODP Expedition 311. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 170-180.
- Torres, M. E., Hong, W. L., Solomon, E. A., Milliken, K., Kim, J. H., Sample, J. C., Teichert, B. M. A., Wallmann, K., 2020. Silicate weathering in anoxic marine sediment as a requirement for authigenic carbonate burial. *Earth-Science Reviews*, 200. 102960.
- Ussler, W. III., Paull, C. K., 2001. Ion exclusion associated with marine gas hydrate deposits. In: Paull, C. K., Dillon, W. P. (Eds.), *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. Geophysical Monograph 124. American

- Geophysical Union, Washington, D.C, pp. 41–51.
- Wallmann, K., Riedel, M., Hong, W. L., Patton, H., Hubbard, A., Pape, T., Hsu, C. W., Schmidt, C., Johnson, J. E., Torres, M. E., Andreassen, K., Berndt, C., Bohrmann, G., 2018. Gas hydrate dissociation off Svalbard induced by isostatic rebound rather than global warming. *Nature Communications* 9, 83.
- Weitemeyer, K. A., Buffett, B. A., 2006. Accumulation and release of methane from clathrates below the Laurentide and Cordilleran ice sheets. *Global Planetary Change* 53, 176 - 187.
- Westbrook, G. K., Thatcher, K. E., Rohling, E. J., Piotrowski, A. M., Pälike, H., Osborne, A. H., Nisbet, E. G., Minshull, T. A., Lanoisellé, M., James, R. H., Hühnerbach, V., Green, D., Fisher, R. E., Crocker, A. J., Chabert, A., Bolton, C., Beszczynska-Möller, A., Berndt, C., Aquilina, A., 2009. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophysical Research Letters* 36, L15608.
- Whiticar, M. J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 161, 291 - 314.
- Whiticar, M. J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 693–709.
- Wilson, R. M., Macelloni, L., Simonetti, A., Lapham, L., Lutken, C., Sleeper, K., D'Emidio, M., Pizzi, M., Knapp, J., Chanton, J., 2014. Subsurface methane sources and migration pathways within a gas hydrate mound system, Gulf of Mexico. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 89 - 107.
- Zabel, M., Schulz, H. D., 2001. Importance of submarine landslides for non-steady state conditions in pore water systems-lower Zaire (Congo) deep-sea fan. *Marine Geology* 176, 87 - 99.



주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.